

**Darstellung und Eigenschaften neuer
Carbamoyl-kohlenoxid-Komplexe
des Eisens und Kobalts**

**Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Herbert Krohberger
aus Erlangen**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Darstellung und Eigenschaften neuer
Carbamoyl-kohlenoxid-Komplexe
des Eisens und Kobalts**

**Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Herbert Krohberger
aus Erlangen**

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 1972

Dekan: Universitätsprofessor Dr. K. Jacobs

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens
2. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. J. Ellermann
3. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Lindner

Meiner lieben Frau
Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens
ausgeführt.

Für die Diskussion der IR-Spektren danke ich
Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Ellermann

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

Einleitung.....	1
I. Neue Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Eisens.....	4
1. Darstellung und Eigenschaften.....	4
2. Umsetzungen.....	4
2.1 Reaktion mit HCl.....	9
2.2 Reaktion mit Jod.....	9
3. Massenspektren.....	11
4. Diskussion der IR-Spektren.....	16
4.1 IR-Spektren der Carbamoylkomplexe.....	16
4.2 IR-Spektren von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$	27
4.3 IR-Spektren der kationischen Eisen-carbonyl- Komplexe aus der Reaktion mit HCl.....	27
4.4 IR-Spektren der Reaktionsprodukte der Jodoxy- dation.....	29
II. Reaktion von $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}$ und $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}$ mit flüssigem NH_3	32
1. Präparative Ergebnisse.....	32
2. Diskussion der IR-Spektren.....	35
III. Neue Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Kobalts.....	40
1. Einleitung.....	40
2. Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ mit flüssi- gem NH_3 und $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	41

2.1 Reaktion mit flüssigem NH_3	42
2.2 Reaktion mit flüssigem $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	42
3. Reaktion von $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_J$ mit flüssigem NH_3 ..	43
4. Diskussion der IR-Spektren.....	44

Experimenteller Teil

Arbeitsmethodik.....	52
----------------------	----

I. Neue Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Eisens.....	54
---	----

1. Darstellung von

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONH}_2)$ [$\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$],
 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONH}_2)$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$) und
 $(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ 54

1.1 Darstellung von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{X}$
und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6$). 57

2. Umsetzung der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe mit
 HCl 58

3. Umsetzung der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONH}_2)$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$) und
 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ mit Jod..... 58

3.1 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ 58

3.2 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ 59

3.3 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ 60

II. Reaktion von $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_J$ und $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_4J$ mit flüssigem NH_3	61
--	----

1. Darstellung von $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2J$ 61

2. Darstellung von $[\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_3]J$ 61

3. Darstellung von

$[\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_3][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ 62

3. Umsetzung von $C_3F_7Fe(CO)_4J$ mit flüssigem NH_3 ...	63
III. Neue Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Kobalts.....	63
1. Umsetzung von $[Co(CO)_4(PPh_3)]Cl \cdot HCl$ mit flüssigem NH_3	63
2. Darstellung von $Co(CO)_3(PPh_3)[CON(CH_3)_2]$	64
3. Darstellung von $Co(CO)_2(NH_3)(PPh_3)(CONH_2)$	65
<u>Zusammenfassung</u>	66

A L L G E M E I N E R T E I L
=====

In neuerer Zeit konnten, von den Halogeno-pentacarbonyl-Komplexen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ und $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ausgehend, durch Umsetzungen mit flüssigem NH_3 bzw. primären und sekundären aliphatischen Aminen Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen des Mangans und Rheniums mit den charakteristischen Gruppierungen (CONH_2) , (CONHR) und (CONR_2) dargestellt werden.

Bereits 1965 berichtete R.J. Angelici¹⁾ über eine Verbindung der Bruttozusammensetzung $\text{MnC}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$, die bei der Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ mit NH_2CH_3 gebildet wird und die er zunächst für das Pentacarbonylderivat $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NHCH}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_3)$ mit siebenfach koordiniertem Mangan hielt. Durch Röntgenstrukturanalyse konnten D.M. Chipman und R.A. Jacobson²⁾ jedoch nachweisen, daß es sich hierbei um den Carbamoyl-tetracarbonyl-Komplex $\text{cis-Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{CH}_3)(\text{CONHCH}_3)$ mit pseudooktaedrischer Struktur handelt, dessen JR, NMR und Massenspektren etwas später ebenfalls von R.J. Angelici und D.L. Denton³⁾ mitgeteilt wurden.

Setzt man in Analogie hierzu $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 um, so bildet sich, wie H. Behrens und Mitarbeiter⁴⁾ zeigen konnten, bei kurzen Reaktionszeiten ohne Eliminierung von CO

1) R.J. Angelici, Chem. Comm. 486 (1965).

2) D.M. Chipman und R.A. Jacobson, Inorg. chim. Acta 1, 393 (1967).

3) R.J. Angelici und D.L. Denton, Inorg. chim. Acta 2, 3 (1968).

4) H. Behrens, B. Lindner, D. Maertens, P. Wild und R.J. Lampe, J. organometal. Chem. 34, 367 (1972).

gemäß Gl.(1) Carbamoyl-ammin-tetracarbonyl-mangan(+I) :



Entsprechend können durch Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 bzw. primären und sekundären aliphatischen Aminen die Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Rheniums dargestellt werden^{5,6}).

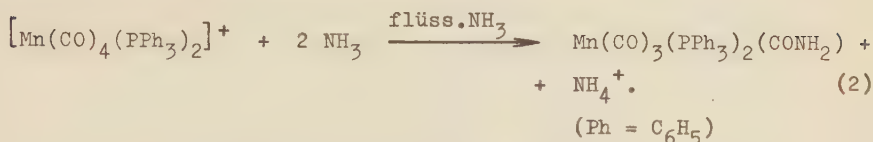
Für diese Reaktionen werden zwei Mechanismen diskutiert: Grundsätzlich erfolgt die Bildung der Carbamoylgruppe durch den nukleophilen Angriff eines NH_3 -Moleküls bzw. des entsprechenden Amins auf das positivierte Kohlenstoffatom eines CO-Liganden unter anschließender Eliminierung eines Protons in Form des jeweiligen Ammoniumsalzes. Nicht eindeutig geklärt ist jedoch, ob dies der primäre Reaktionsschritt ist und nachfolgend Substitution des Halogens durch NH_3 bzw. Amin stattfindet, oder ob zuerst das Halogen z.B. durch NH_2CH_3 ersetzt wird, wodurch die ionischen Amin-pentacarbonyl-halogenide, $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{NH}_2\text{CH}_3)]\text{X}$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$), gebildet werden, die, wie R.J. Angelici und Mitarbeiter^{3,6} zeigen konnten, zu den jeweiligen Carbamoylderivaten $\text{M}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{CH}_3)(\text{CONHCH}_3)$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) weiterreagieren.

Dieser zweite Reaktionsweg ist wahrscheinlicher, da neben den beiden beschriebenen ionischen Verbindungen eine große Anzahl kationischer Kohlenoxid-Komplexe zur Darstellung von Carb-

5) H. Behrens, E. Lindner und P. Pässler, Z. anorg. allg. Chem. 365, 137 (1969).

6) R.J. Angelici und A.E. Kruse, J. organometal. Chem. 22, 461 (1970).

amoyl-carbonyl-Verbindungen geeignet ist^{3,4,6-9)}, z.B.:



Während es nicht gelingt, durch Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (M = Mn, Re) mit flüssigem NH_3 bzw. primären oder sekundären Aminen die ionogenen Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{NR}_2)]\text{Cl}$ (R = H, alkyl) zu erhalten, da selbst bei sehr kurzer Reaktionszeit die Carbamoylderivate gebildet werden, reagiert der nichtionische Komplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 unter Bildung von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)]\text{Cl}$, das erstmalig von E.O. Fischer und E. Moser¹⁰⁾ dargestellt wurde. Bei längerer Reaktionsdauer entsteht erwartungsgemäß $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ ⁷⁾.

Ausgehend von den kationischen π -Cyclopentadienylkomplexen $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]\text{X}$ (L = CO, PPh_3 ; X = PF_6^- , Cl^-) erhielten L. Busetto und R.J. Angelici⁸⁾ durch Umsetzung mit aliphatischen Aminen des Typs NH_2R [R = $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] sowie mit den sekundären Aminen $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, Pyrrolidin und Piperidin, Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONHR})$ bzw. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONR}_2)$.

Bereits 1963 wurde erstmalig ein Vertreter dieser Ver-

7) H. Behrens und J. Langer, unveröffentlichte Ergebnisse.

8) L. Busetto und R.J. Angelici, Inorg. chim. Acta 2, 391 (1968).

9) A.E. Kruse und R.J. Angelici, J. organometal. Chem. 24, 231 (1970).

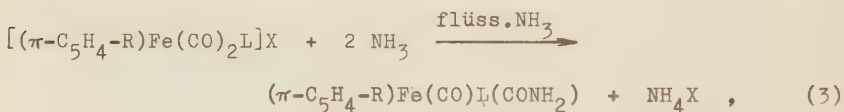
10) E.O. Fischer und E. Moser, J. organometal. Chem. 2, 230 (1964).

bindungsklasse, nämlich $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, von R.B. King¹¹⁾ durch Reaktion von $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit Diäthylcarbamoylchlorid, $\text{ClCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, unter NaCl -Abspaltung dargestellt.

I. Neue Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Eisens

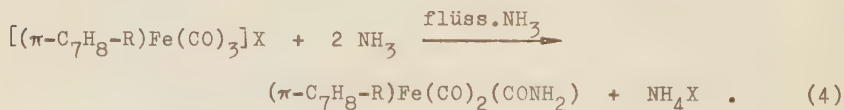
1. Darstellung und Eigenschaften

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit soll nun das Verhalten kationischer π -Cyclopentadienyl-, Diphenylmethyl- π -cyclopentadienyl- bzw. Triphenylmethyl- π -cycloheptadienyl-carbonyl-Komplexe des Eisens in flüssigem NH_3 untersucht werden, wobei Verbindungen mit der (CONH_2) -Gruppe entstehen:



$\text{R} = \text{H}, -\text{CHPh}_2; \text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3;$

$\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{BPh}_4^-, \text{Cl}^-, \text{J}^-.$



$\text{R} = -\text{CPh}_3; \text{X} = \text{BF}_4^-.$

Die auf diesem Weg erhaltenen Carbamoylverbindungen sind zusammen mit den jeweiligen Ausgangsverbindungen in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Bildung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ 1a wurde bereits

11) R.B. King, J. Amer. chem. Soc. 85, 1918 (1963).

TABELLE 1

Ausgangsverbindung	Carbamoylverbindung
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6^{18)}$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ <u>1a</u>
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{J}^{12)}$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ <u>1b</u>
$\{\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{J}^{13)}$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3](\text{CONH}_2)$ <u>1c</u>
$\{\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{BPh}_4^{13)}$	keine Reaktion
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)]\text{J}^{13)}$	keine Reaktion
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6^{14)}$	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ <u>2a</u>
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ <u>2b</u>
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{BPh}_4$	keine Reaktion
$[\pi\text{-C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4^{15)}$	keine Reaktionsprodukte isolierbar
$[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4^{15)}$	$(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ <u>3</u>

von L. Busetto und R.J. Angelici⁸⁾ bei der Umsetzung von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ mit gasförmigem NH_3 erwähnt und die extreme Zersetzlichkeit dieser Verbindung hervorgehoben. Eigene Versuche im Ammonosystem, die gemäß Gl.(3) quantitativ ablaufen, haben jedoch ergeben, daß dieser hellgelbe, kristalline Komplex in N_2 -Atmosphäre wochenlang völlig stabil ist und selbst aus siedendem Benzol unzersetzt isoliert werden kann. Während sich 1a gut in flüssigem NH_3 löst, ist der entsprechende PPh_3 -substituierte, orangefarbene Komplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ 1b nahezu unlöslich. Seine Bildung erfolgt im übrigen auch wesentlich langsamer als die von 1a, da PPh_3 ein geringeres π -Akzeptorvermögen als CO besitzt. Deshalb wird von den beiden am Zentralatom verbliebenen CO-Liganden mehr Elektronendichte übernommen, wodurch der nukleophile Angriff des NH_3 auf das Kohlenstoffatom erschwert wird¹⁶⁾.

Dies zeigt sich insbesondere, wenn PPh_3 durch $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ersetzt wird, dessen π -Akzeptorstärke noch geringer ist. Selbst bei erhöhter Reaktionstemperatur (0°) und verlängerten Versuchszeiten (3 Tage) werden in diesem Fall nur etwa 2/3 der Ausgangsverbindung umgesetzt. Bemerkenswert erscheint die Tat-

12) P.M. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett und D. Reichard, Inorg. Chem. 5, 1177 (1966).

13) E.O. Fischer und E. Moser, J. organometal. Chem. 5, 63 (1966)

14) E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber. 95, 1186 (1962).

15) H.J. Dauben jr. und D.L. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 497 (1961).

16) D.J. Darensbourg und M.Y. Darensbourg, Inorg. Chem. 9, 1691 (1970).

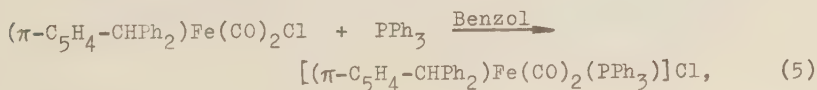
sache, daß bei Verwendung des entsprechenden Tetraphenylborats ($X = BPh_4^-$) an Stelle des Jodids eine Reaktion auch bei 60° völlig unterbleibt.

π -Cyclopentadienyl-carbamoyl-triäthylphosphin-carbonyl-eisen, $\pi-C_5H_5Fe(CO)[P(C_2H_5)_3](CONH_2)$ 1c kristallisiert in goldgelben Blättchen und ist bis 36° beständig; dagegen zersetzen sich 1a und 1b erst oberhalb 70° .

Während sich $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2(NH_3)]J$ mit flüssigem NH_3 unterhalb 60° nicht umsetzt, bildet sich oberhalb dieser Temperatur $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ neben NH_4J . Dies erscheint verständlich, da das fehlende π -Akzeptorvermögen des NH_3 eine Erhöhung der negativen Ladung am C-Atom bedingt. Letztere dürfte auch der Grund dafür sein, daß $[\pi-C_5H_5Fe(CO)(PPh_3)_2]PF_6$ ¹²⁾ auch bei 60° nicht mit flüssigem NH_3 reagiert.

Setzt man das von E. Weiss und W. Hübel ¹⁴⁾ aus 6,6-Diphenyl-pentafulven-tricarbonyl-eisen(0) und HCl erstmalig dargestellte Diphenylmethyl- π -cyclopentadienyl-tricarbonyl-eisen(+II)-hexafluorophosphat, $[(\pi-C_5H_4-CHPh_2)Fe(CO)_3]PF_6$, mit flüssigem NH_3 um, so bildet sich in guter Ausbeute das entsprechende gelbe Carbamoylderivat 2a. Da es in flüssigem NH_3 schwerlöslich ist, kann es leicht vom gleichzeitig gebildeten NH_4PF_6 abgetrennt werden.

Das zur Darstellung von $(\pi-C_5H_4-CHPh_2)Fe(CO)(PPh_3)(CONH_2)$ 2b benötigte $[(\pi-C_5H_4-CHPh_2)Fe(CO)_2(PPh_3)]Cl$ wurde bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Die gelbe Verbindung läßt sich jedoch gemäß,



bei Raumtemperatur in nahezu quantitativer Ausbeute in Benzol als Lösungsmittel darstellen. Bei höherer Temperatur wird gleichzeitig der grüne, kovalente Komplex $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ gebildet, der wegen seiner Löslichkeit in Benzol leicht abgetrennt werden kann.

Die Reaktion von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 erfolgt nur unvollständig, da sich neben dem schwächeren π -Akzeptorvermögen des PPh_3 -Liganden in diesem Fall auch die Substitution des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Ringes auswirkt. Dagegen verläuft die Umsetzung des entsprechenden im π -System unsubstituierten Komplexes, wie beschrieben, quantitativ zu 1b. Wegen der guten Löslichkeit des sehr stabilen 2b in Benzol ist die Trennung von der ionogenen Ausgangssubstanz leicht möglich. Setzt man anstelle des Chlorids das Tetraphenylborat ein, so findet überhaupt keine Reaktion mehr statt, was auf die Stabilisierung des Kations durch das großvolumige Anion zurückzuführen ist.

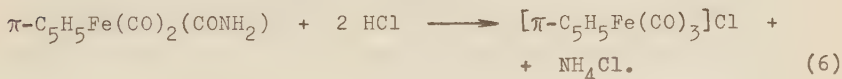
Das zu $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ π -isolektronische π -Cycloheptadienyl-tricarbonyl-eisen(+II)-Kation, $[\pi\text{-C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, reagiert selbst bei -78° so heftig, daß keine Carbamoylverbindung erhalten werden konnte. Wie bereits bei den ringsubstituierten π -Cyclopentadienylverbindungen beobachtet werden konnte, setzt die Anwesenheit eines organischen Restes am aromatischen Ring die Reaktivität der Ausgangsverbindung herab. So reagiert der CPh_3 -substituierte Komplex $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ mit flüssigem NH_3 gemäß Gl.(4) unter Bildung des hellgelben $(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ 3, das in flüssigem NH_3 schwerlöslich ist und sich in anderen Solventien, wie Äther oder CH_2Cl_2 , sehr leicht zersetzt.

Ausgehend von den zu den beschriebenen aromatischen Ringsystemen ebenfalls π -isoelektronischen Kationen $[\pi\text{-C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+ 17)$ ($\text{C}_6\text{H}_7 = \pi$ -cyclohexadienyl) bzw. $[\pi\text{-C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]^+ 18)$ ($\text{C}_8\text{H}_9 = \text{bicyclo}[5.1.0]\text{octadienyl}$) erhält man bei der unkontrollierbar schnell verlaufenden Reaktion in flüssigem NH_3 keine eindeutig definierten Produkte.

2. Umsetzungen

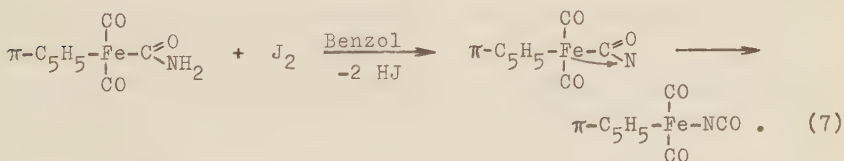
2.1 Reaktion mit HCl

Wie alle beschriebenen Carbamoylverbindungen^{1,3-9,11)} reagieren auch die in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe in benzolischer Lösung mit gasförmigem HCl unter Rückbildung der betreffenden Ausgangsverbindungen, z.B. gemäß:



2.2 Reaktion mit Jod

Bei der Oxydation mit Jod werden diese Verbindungen im Sinne des bekannten Hofmann Abbaus primärer Säureamide in die Isocyanatokomplexe überführt, z.B. :



17) E.O. Fischer und R.D. Fischer, Angew. Chem. **72**, 919 (1960).

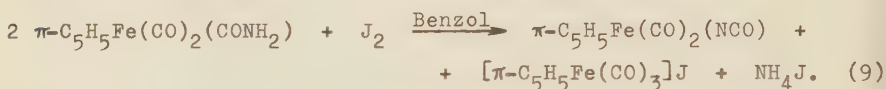
18) A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] (A) **1962**, 4821.

Gleichzeitig fällt ein gelber Niederschlag von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{J}$ aus, da der gebildete HJ sofort gemäß Gl.(6) mit noch unumgesetzter Ausgangsverbindung reagiert:



$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ übernimmt hierbei die Funktion der Base im Hofmann'schen Säureamidabbau.

Die Oxydation von 1a mit Jod erfolgt somit nach folgender Gesamtgleichung:



Die entsprechend dieser Reaktion dargestellten Isocyanatoverbindungen sind zusammen mit den jeweiligen Ausgangsverbindungen in Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2

Ausgangsverbindung

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$	<u>1a</u>	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})$	<u>4a</u>
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$	<u>1b</u>	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{NCO})$	<u>4b</u>
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$	<u>2a</u>	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})$	<u>5</u>

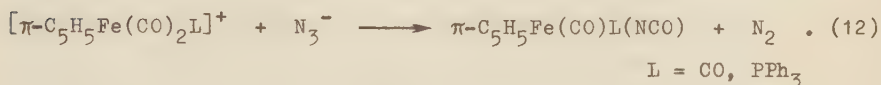
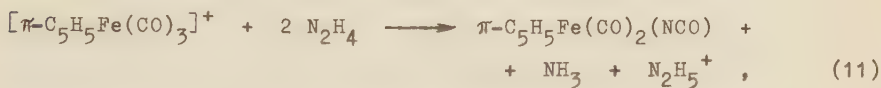
Da das nach Gl.(8) gebildete NH_4J teilweise mit den Isocyanatokomplexen 4a, b und 5 z.B. gemäß,



weiterreagiert, treten stets als Nebenprodukte die betreffenden Jodo-carbonyl-eisen-Verbindungen und NH_4NCO auf. Die Trennung der benzollöslichen Isocyanato- und Jodokomplexe erfolgt

chromatographisch.

Die Isocyanatokomplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{NCO})$ 4a, b (L = CO, PPh₃) konnten bereits auf anderem Weg von R.J. Angelici und L. Busetto¹⁹⁾ bzw. M. Graziani und Mitarbeitern²⁰⁾ dargestellt werden :



3. Massenspektren

Die Massenspektren der Carbamoylverbindungen 1a-c, 2a und 3 zeigen ähnliche Fragmentierungen, wie sie von L. Busetto und R.J. Angelici⁸⁾ bzw. R.B. King²¹⁾ für $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONHCH}_3)$ (L = CO, PPh₃) bzw. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{COR})$ (R = CH₃, C₆H₅) beschrieben worden sind.

Zunächst erfolgt bei 1a-c und 2a die schrittweise Abspaltung sämtlicher CO-Moleküle, dann erst wird die NH₂-Gruppe eliminiert. Parallel dazu finden sich in den Spektren der Komplexe 1a und 1c auch diejenigen Signale, die den durch primäre Abspaltung der Amidgruppe entstandenen Fragmenten zuzuordnen sind. Wegen der schlechten Verdampfbarkeit konnte dieser

19) R.J. Angelici und L. Busetto, J. Amer. chem. Soc. 91, 3197 (1969).

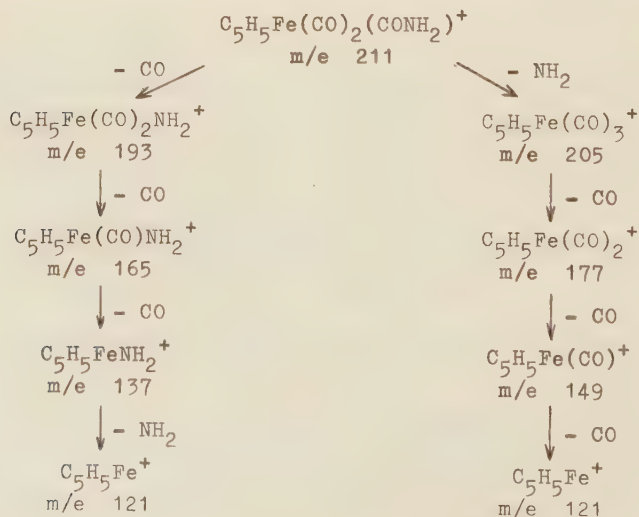
20) M. Graziani, L. Busetto und A. Palazzi, J. organometal. Chem. 26, 261 (1971).

21) R.B. King, J. Amer. chem. Soc. 90, 1417 (1968).

Fragmentierungsverlauf, der, wie durch die geringere Intensität der einzelnen Peaks zum Ausdruck kommt, nur erschwert stattfindet, bei 1b nicht mehr beobachtet werden. Das Spektrum von 2a zeigt die Besonderheit, daß neben CO an Stelle des NH₂-Restes bevorzugt ein NH₃-Molekül abgespalten werden kann, wodurch Diphenyl-pentafulven-tricarbonyl-eisen, (π -C₅H₄=CPh₂)Fe(CO)₃, gebildet wird, dessen Stabilität offenbar für diese Fragmentierung ausschlaggebend ist.

Von den Verbindungen 2a und 3 wurden keine Molekülpeaks erhalten, sondern nur die um 28 bzw. 44 Einheiten unter dem Molekulargewicht liegenden Bruchstücke. Das ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß durch die Schwerflüchtigkeit dieser Verbindungen und der dadurch erforderlichen hohen Einlaßtemperatur von 60° bzw. 95° im Hochvakuum leicht CO bzw. CONH₂ eliminiert wird.

Fragmentierungsverlauf von π -C₅H₅Fe(CO)₂(CONH₂) 1a :



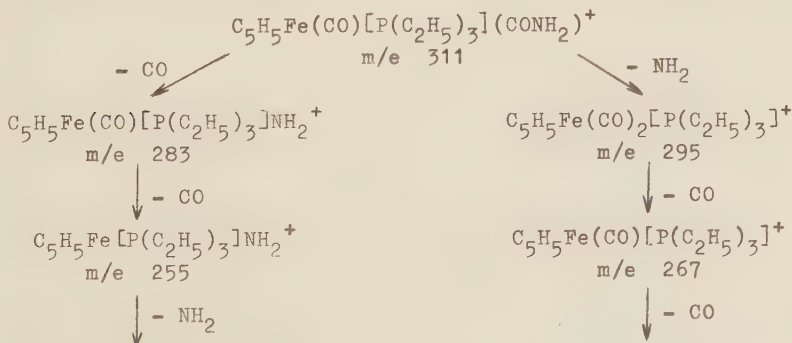
Charakteristische Peaks im Massenspektrum von 1a :

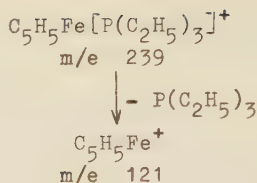
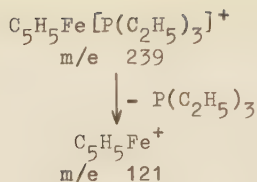
Ion	m/e	Int.	Ion	m/e	Int.
$C_5H_5Fe(CO)_2(CONH_2)^+$	221	13	$C_5H_5FeNH_2^+$	137	100
$C_5H_5Fe(CO)_3^+$	205	18	$C_5H_5Fe^+$	121	100
$C_5H_5Fe(CO)_2NH_2^+$	193	92	$C_3H_3Fe^+$	95	25
$C_5H_5Fe(CO)_2^+$	177	8	$C_3H_2Fe^+$	94	14
$C_5H_5Fe(CO)NH_2^+$	165	96	C_3HFe^+	93	7
$C_5H_5Fe(CO)^+$	149	24	Fe^+	56	43

Charakteristische Peaks im Massenspektrum von 1b :

Ion	m/e	Int.	Ion	m/e	Int.
$C_5H_5Fe(CO)[P(C_6H_5)_3](CONH_2)^+$	455	3	$P(C_6H_4)_2^+$	183	37
$C_5H_5Fe(CO)[P(C_6H_5)_3]NH_2^+$	427	9	$(C_6H_4)_2^+$	152	2
$C_5H_5Fe[P(C_6H_5)_3]NH_2^+$	399	40	$C_5H_5Fe^+$	121	17
$C_5H_5Fe[P(C_6H_5)_3]^+$	383	38	$P(C_6H_5)^+$	108	16
$P(C_6H_5)_3^+$	262	100	$P(C_6H_4)^+$	107	6
$P(C_6H_5)_2^+$	185	5	C_6H_6	78	8
$P(C_6H_5)(C_6H_4)^+$	184	12	C_6H_5	77	2

Fragmentierungsverlauf von $\pi-C_5H_5Fe(CO)[P(C_2H_5)_3](CONH_2)$ 1c :

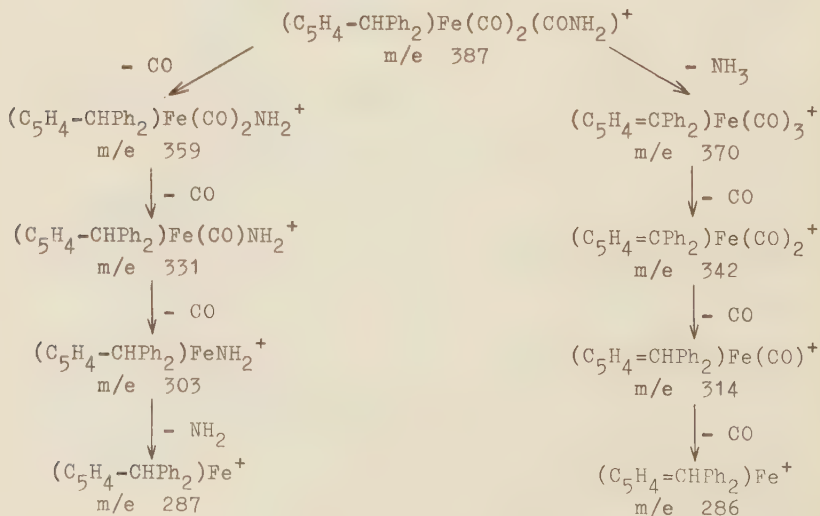




Charakteristische Peaks im Massenspektrum von 1c :

Ion	m/e	Int.	Ion	m/e	Int.
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3](\text{CONH}_2)^+$	311	44	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	118	98
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$	295	2	$\text{C}_3\text{H}_3\text{Fe}^+$	95	5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{NH}_2^+$	283	43	$\text{C}_3\text{H}_2\text{Fe}^+$	94	3
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$	267	2	C_3HFe^+	93	1
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{NH}_2^+$	255	100	$\text{PH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	90	100
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$	239	83	$\text{PH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)^+$	62	99
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$	121	73	Fe^+	56	38

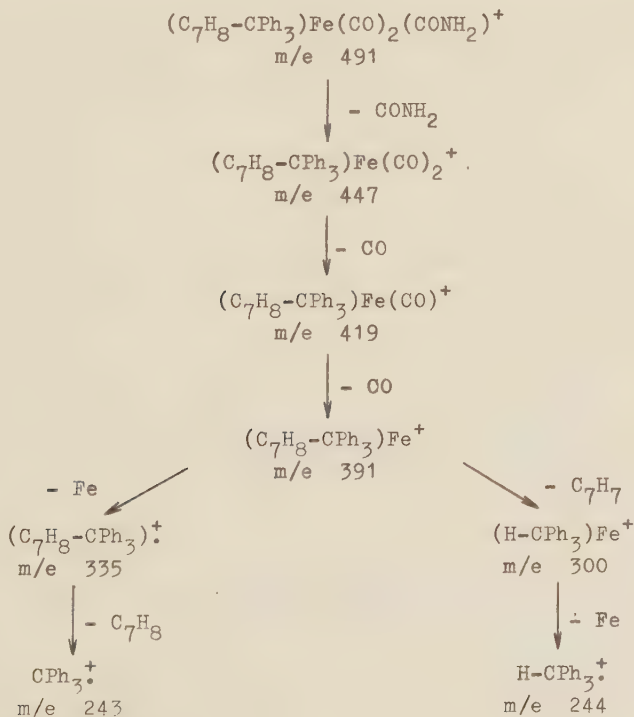
Fragmentierungsverlauf von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ 2a :



Charakteristische Peaks im Massenspektrum von 2a :

Ion	m/e	Int.	Ion	m/e	Int.
$(C_5H_4-CHPh_2)Fe(CO)_2(CONH_2)^+$	387	-	$(C_5H_4-CHPh_2)FeNH_2^+$	303	100
$(C_5H_4=CPh_2)Fe(CO)_3^+$	370	14	$(C_5H_4-CHPh_2)Fe^+$	287	91
$(C_5H_4-CHPh_2)Fe(CO)_2NH_2^+$	359	27	$(C_5H_4=CPh_2)Fe^+$	286	98
$(C_5H_4=CPh_2)Fe(CO)_2^+$	342	94	$(C_5H_4-CHPh_2)^+$	231	17
$(C_5H_4-CHPh_2)Fe(CO)NH_2^+$	331	78	$(C_5H_4=CPh_2)^+$	230	48
$(C_5H_4=CPh_2)Fe(CO)^+$	314	100			

Fragmentierungsverlauf von $(\pi-C_7H_8-CPh_3)Fe(CO)_2(CONH_2)^+$ 3 :



Charakteristische Peaks im Massenspektrum von 3 :

Ion	m/e	Int.	Ion	m/e	Int.
$(C_7H_8-CPh_3)Fe(CO)_2(CONH_2)^+$	491	-	$(C_7H_8-CPh_3)^+$	335	18
$(C_7H_8-CPh_3)Fe(CO)_2^+$	447	1	$(H-CPh_3)Fe^+$	300	41
$(C_7H_8-CPh_3)Fe(CO)^+$	419	8	$(H-CPh_3)^+$	244	100
$(C_7H_8-CPh_3)Fe^+$	391	50	$(CPh_3)^+$	243	92

4. Diskussion der IR-Spektren

4.1 IR-Spektren der Carbamoylkomplexe

Während die koordinierten π -Systeme der Carbamoylkomplexe 1a-c (Tabelle 3) substituentenfrei sind, weisen die der Komplexe 2a, b und 3 (Tabelle 4) phenylhaltige Substituenten auf. Dementsprechend werden bei den zuletzt genannten Verbindungen charakteristische Banden durch Absorption der Phenylgruppen überdeckt oder intensitätsmäßig so abgeschwächt, daß sie nicht mehr beobachtet werden. Für 2a, b und 3 kann daher insbesondere im Bereich unterhalb 500 cm^{-1} keine zweifelsfreie Zuordnung der Banden mehr gegeben werden, sodaß auf ihre Nennung in Tabelle 4 verzichtet wurde. Die Absorptionen der Organophosphine und der $(C-C_6H_5)$ -Gruppen wurden bei den jeweiligen Verbindungen auf Grund von Literaturdaten^{22,23)} und durch Spektrenvergleich ausgesondert. Die verbleibenden charakteristischen Absorptionen der Carbamoylkomplexe sind mit ihren möglichen Zuordnungen in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

22) J. Goubeau, R. Baumgärtner, W. Koch und U. Müller,
Z. anorg. allg. Chem. 337, 174 (1965).

23) D.H. Whiffen, J. chem. Soc. [London] (A) 1956, 1350.

Die Beschreibung der Schwingungen des π - C_5H_5 -Systems erfolgt unter der Zugrundelegung einer lokalen C_{5v} -Symmetrie²⁴⁾ (Tabelle 3). Die π - C_5H_5 -Gruppe zeigt die charakteristischen Absorptionen der IR-erlaubten Valenzschwingungen [$\nu(CH)$, $\nu(CC)$ und $\nu(\pi-C_5H_5Fe)$] bei ca. 3150-3060, 1420 und 360 cm^{-1} , sowie den Deformationsschwingungen [$\gamma(CH)$, $\gamma(CC)$ und Ring-Kipp-Schwingungen] bei 850-820, 600 und 400 cm^{-1} . Auch die in ihrer Symmetrie erniedrigten π -Systeme der Komplexe 2a, b und 3 geben analoge Absorptionen in den gleichen Bereichen (Tabelle 4), nur sind sie allgemein intensitätsschwächer.

Sämtliche Carbamoylkomplexe weisen für die $Fe(CONH_2)$ -Gruppe charakteristische Absorptionen in den Bereichen von :
 3500-3170 cm^{-1} (2-3 schwache bis mittlere Banden)
 1610-1550 cm^{-1} (meist 3 mittel bis starke Banden)
 1240-1215 cm^{-1} (1 breite Bande mittlerer Intensität)
 670- 610 cm^{-1} (1-3 mittelschwache bis mittelstarke Banden)
 auf. Weniger charakteristisch sind die mehr oder weniger intensitätsschwachen Absorptionen bei 1090, 1020 und 460 cm^{-1} . Um die Banden zu erkennen, an denen die NH_2 -Einheit beteiligt ist, wurden Deuterierungsversuche mit dem thermisch und solvolytisch stabilsten Komplex der hier beschriebenen Verbindungsreihe, nämlich $\pi-C_5H_5Fe(CO)(PPh_3)(CONH_2)$ 1b durchgeführt. Löst man 1b in $(CD_3)_2CO$, so erhält man erst nach mehrstündiger Kontaktzeit vorwiegend $\pi-C_5H_5Fe(CO)(PPh_3)(COND_2)$. In geringem Umfang entstehen infolge der langen Kontaktzeit mit dem Deuterierungsmittel auch andere CO-haltige Komplexe (IR-spektroskopisch nachweisbar). Deuteroaktivere Substanzen wie $CDCl_3$ und

²⁴⁾ D.J. Parker und M.H.B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] (A)

TABELLE 3

Charakteristische IR-Absorptionen von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{I}(\text{ONH}_2)$ [L = CO, PPh₃, P(C₂H₅)₃] in cm⁻¹

Zuordnung	<u>1a</u> L = CO	<u>1b</u> L = PPh ₃	<u>1c</u> L = P(C ₂ H ₅) ₃
	KBr/Nujol CH ₂ Cl ₂	KBr/Nujol CH ₂ Cl ₂	KBr/Nujol CH ₂ Cl ₂
$\nu(\text{NH}_2)$ und 2 [$\nu(>\text{C}=\text{O})$, $\nu(>\text{C}=\text{N}<)$, $\delta(\text{NH}_2)$] ν 1', ν 5', $\nu(\text{CH})$ C ₅ H ₅	3424 m	3445 s-m	3495 m
	3285 s	3310 s	3260 s-m
	3170 s-m	3188 ss	
	[3120 s-m		3125 m-st
	{	3065 s	
$\nu(\text{ND}_2)$	{	2520 s, b *	
		2350 s, b *	
$\nu(\text{CO})$	[2025 sst	1920 st	1898 sst
	2015 st Sch	1910 Sch	1860 Sch
	1975 sst	1919 sst	1914 sst
	1948 sst		
	1927 Sch		
$\nu(>\text{C}=\text{O}) + \nu(>\text{C}=\text{N}<)$ + $\delta(\text{NH}_2)$	[1641 s-m	1655 ss	1610 m-st
	1604 m	1600 s-m	1591 m-st
	1555 Sch	1561 Sch	1561 Sch
	1547 st	1556 m-st	1553 st
		1555 m	1552 m
ν 8', $\nu(\text{CC})$ C ₅ H ₅ $\rho(\text{NH}_2)$ $\delta(\text{ND}_2)$	1418 s-m	1437 s	1420 s-m
	1240 m, b	1235 s-m, b *	1215 m-st, b
		1185 m-st	

$\nu(\text{NH}_2)$	1099 s-m, b	1091 s-m, b ¹	1105 s-m, b
$\chi(\text{NH}_2)$	1021	1025 s, b	1020 s
			1000 s-m
$\delta(\text{ND}_2)$		1030 s-m *	
$\nu 7'$	[846 s-m	842 s	846 s-m
$\nu 2' \chi(\text{OH}) \quad \text{C}_5\text{H}_5$	[834 m	823 s	824 m ²
	[745 s, b	637 Sch	662 m-st, b
$\chi(\text{Fe}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix}) + \delta(\text{O}=\text{C}=\text{N})$	[662 st.	627 m-st	640 s-m
		615 m ³	620 s-m
$\nu 14' \chi(\text{CC}) \quad \text{C}_5\text{H}_5$	unter $\delta(\text{FeCO})$	601 s-m	602 s
	[636 m-st	575 st	588 m-st
$\delta(\text{FeCO})$	[603 st	555 m Sch	579 m-st ¹
	[577 sst	529 sst	558 Sch]
	[542 m-st	532 sst	561 Sch ¹
$\nu(\text{FeC})$ und	[510 m-st, b	469 s-m	460 s-m, b
$\nu(\text{Fe}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix})$	[500 Sch	unter $\chi_R(\text{C}_6\text{H}_5)$	437 Sch
	[459 m, b	362 s	400 s-m, b
			395 s
Ring-Kipp-Schwingung	[400 s-m		
	[385 s-m		
$\nu(\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{-Fe})$	[365 m		
			375 s
			348 s-m

Anmerkungen: ¹ mit $\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$, ² mit δCH_2 , ³ mit $\delta_R(\text{C}_6\text{H}_5)$
 * Absorptionen von $\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COND}_2)$.

TABELLE 4

Charakteristische IR-Absorptionen von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONH}_2)$ (L = CO, PPh_3) und $(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ in cm^{-1}

Zuordnung	$\underline{\underline{2a}}$ L = CO		$\underline{\underline{2b}}$ L = PPh_3		$\underline{\underline{2c}}$
	KBr/Nujol	CH_2Cl_2	KBr/Nujol	CH_2Cl_2	
$\nu(\text{NH}_2)$ und $2 \times [\nu(>\text{C}=\text{O})]$	3475 s		3475 m		3482 s-m
$\nu(>\text{C}=\text{N})$, $\delta(\text{NH}_2)$	3395 s-m		3264 s-m		3260 s
$\nu(\text{CH})$ $\text{C}_5\text{H}_4\text{-R}$	3275 s		3105 m		3140 s-m
	3150 s-m		1919 sst	1919 sst	2005 sst
$\nu(\text{CO})$	[2025 sst 1959 sst]	2026 sst(A') 1967 sst(A'')	1615 m-st	1585 m-st	1950 sst
	[1602 st 1572 st, b]	1607 st 1568 m-st	1572 m	1557 m-st	1609 st
$\nu(>\text{C}=\text{O}) + \nu(>\text{C}=\text{N})$ + $\delta(\text{NH}_2)$		1557 Sch	1557 st	1553 m-st	1597 Sch
					1578 st
					1567 Sch
$\nu(\text{CC})$ $\text{C}_5\text{H}_4\text{-R}$	1404 s		1414 ss		
$\delta(\text{NH}_2)$	1237 m-st, b		1235 m, b		1233 m-st, b
$\gamma(\text{NH}_2)$	1096 s-m, b		1094 m		1102 s-m, b
	[853 s-m 841 s]		853 s		
$\gamma(\text{CH})$ $\text{C}_5\text{H}_4\text{-R}$			833 s		
$\gamma(\text{Fe}-\text{C}=\text{N}) + (\text{O}=\text{C}-\text{N})$	[mit $\delta(\text{FeCO})$		658 s-m, b		659 s-m
					649 s-m

635	s-m
616	s-m
600	s-m
563	m-st

594	s-m
572	m-st
539	st

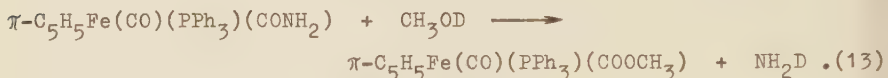
635	st, b
610	st
570	st
545	Sch

$d(\text{FeCO})$

$v(\text{FeC})$

Anmerkung: ¹ mit $v_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$

CH₃OD erwiesen sich für derartige Austauschversuche als ungeeignet. So zersetzt sich 1b in CDCl₃ unter Eliminierung der (CONH₂)-Gruppe und in CH₃OD bildet es gemäß Gl.(13) den Ester π -C₅H₅Fe(CO)(PPh₃)(COOCH₃)²⁵, der IR-spektroskopisch identifiziert wurde :

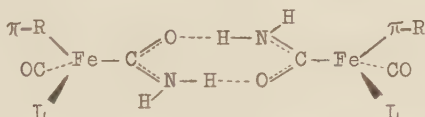


π -C₅H₅Fe(CO)(PPh₃)(COND₂) zeigt im Vergleich zu 1b erwartungsgemäß keine Absorptionen zwischen 3450 und 3180 cm⁻¹ [ν (NH₂)]. Sie treten nach 2520 und 2350 cm⁻¹ [ν (ND₂)] verschoben auf. Eine längerwellige dritte Absorption, wie bei 1b, wird nicht beobachtet. Weiterhin finden sich im Spektrum von π -C₅H₅Fe(CO)(PPh₃)(COND₂) zwischen 1610-1550 cm⁻¹ nur noch 2 Absorptionen. Die im Festkörperspektrum von 1b bei 1556 cm⁻¹ auftretende, intensitätsstarke, dritte Absorption findet sich im Spektrum der deuterierten Verbindung nach 1185 cm⁻¹ verschoben. Desgleichen erfährt die breite Bande bei 1235 cm⁻¹ (1b) eine Verschiebung nach 1030 cm⁻¹. Beide Absorptionen können somit zweifelsfrei Schwingungen der NH₂-Gruppe zugeordnet werden [σ (NH₂), ρ (NH₂)]. Für die intensitätsschwachen Banden von 1b bei 1090 und 1025 cm⁻¹ konnte nicht geklärt werden, ob sie inneren Schwingungen der NH₂-Gruppe (wie in Tabelle 3 und 4 vorgeschlagen) oder Gerüstschwingungen der FeC(O)N-Gruppe angehören. Wegen der benachbarten Absorptionen bei 1084 [ν_1 (P-C₆H₅)²²] und 1030 cm⁻¹ [ρ (ND₂)] waren

25) R.B. King, M.B. Bisnette und A. Fronzaclia, J. organometal. Chem. 5, 341 (1965).

keine eindeutigen Intensitätsänderungen feststellbar.

Insgesamt werden die Absorptionen der Carbamoylgruppe wie folgt zugeordnet: Die Banden zwischen 3500 und 3170 cm^{-1} entsprechen (NH_2) -Valenzschwingungen. Bemerkenswert erscheint, daß in der Mehrzahl der Fälle 3 Banden auftreten [zu erwarten nur 2 Banden nämlich $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$] und, daß eine Bande immer sehr langwellig verschoben ist. Möglicherweise liegt Fermiresonanz zwischen den (NH_2) -Valenzschwingungen und den Öbertönen der Banden bei 1610 und 1550 cm^{-1} vor. Denkbar wäre aber auch, daß im Festzustand 2 Komplexeinheiten über Wasserstoffbrücken entsprechend (I)



(I) $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $-\text{R} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2, \text{C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3$.

assoziiert sind und hierin die langwellige Lage der $\nu(\text{NH}_2)$ begründet ist. Es kann nämlich nur die Absorption bei 3480 cm^{-1} zweifelsfrei einer endständigen (NH) -Valenzschwingung zugeordnet werden. Von den 3 Banden zwischen 1610 und 1550 cm^{-1} ist im Festkörperspektrum die langwelligste immer die intensitätsstärkste. Sie wird auf Grund der Ergebnisse der Deuterierung jeweils der $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingung zugeordnet. Die beiden kurzwelligeren und intensitätsschwächeren Banden werden den gekoppelten $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen der (CONH_2) -Gruppe zugesprochen^{4,5}). Bemerkenswert erscheint hier, daß sich in Lösung die Intensitätsverhältnisse der 3 Banden zwischen 1610 und 1550 cm^{-1} umkehren. Die kurzwelligste Bande bei 1610 cm^{-1} ist bei Lösungsspektren immer die intensitätsstärkste Absorption.

Ein zu den Carbamoylverbindungen spektroskopisch vollkommen analoges Verhalten zeigen zahlreiche organische Säureamide²⁶⁾. Dies gilt sowohl für die Lage der (NH₂)-Valenzschwingungen als auch für die Änderung der Intensitätsverhältnisse bei den Banden zwischen 1610 und 1550 cm⁻¹ in Abhängigkeit vom Aggregatzustand²⁷⁾ der Spektrenproben. R.E. Richards und H.W. Thompson²⁶⁾ führen diese Erscheinung auf die Existenz von Wasserstoffbrücken zwischen Säureamidgruppen im Festzustand zurück. Die deuterioempfindliche, breite Bande zwischen 1240 und 1215 cm⁻¹ ordnen wir (NH₂)-Rockingschwingungen zu^{4,28-30)}. Die Banden bei 1090 und 1020 cm⁻¹ liegen im Bereich der (NH₂)-Waggingschwingungen^{4,29)}. Im Gegensatz zu den vergleichbaren Halogenokomplexen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}_2\text{X}$ (X = Cl, Br, J) und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)LX}$ (L = Organophosphin und arsin)^{31,32)} zeigen sämtliche Carbamoylkomplexe im Bereich von 670-610 cm⁻¹ mehrere Absorptionen unterschiedlicher Intensität, die nicht auf (FeCO)-Deformationsschwingungen zurückzuführen sind. Wir

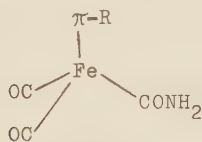
-
- 26) R.E. Richards und H.W. Thompson, J. chem. Soc. [London] (A) 1947, 1248.
- 27) T. Miyazawa, T. Shimanouchi und S. Mizushima, J. chem. Phys. 24, 408 (1956).
- 28) W. Kutzelnigg und R. Mecke, Spectrochim. Acta 18, 549 (1962).
- 29) C.J. Jose, Spectrochim. Acta 25A, 111 (1969).
- 30) D. Doskocilova und B. Schneider, Collection Czechoslov. Chem. Comm. 27, 2605 (1962).
- 31) A.R. Manning, J. chem. Soc. [London] (A) 1968, 1670.
- 32) D.J. Parker, J. chem. Soc. [London] (A) 1970, 1382.

ordnen sie versuchsweise Gerüstdeformationsschwingungen der FeC(O)N-Gruppe [$\chi(\text{Fe}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}})$, $\delta(\text{O}=\text{C}=\text{N})$]^{27,29)} bzw. Twisting-schwingungen der NH₂-Gruppe^{4,30)} zu. Bei unsymmetrisch substituierten Harnstoffderivaten (R₂N-CO-NH₂)²⁹⁾ treten entsprechende Banden, vermutlich wegen der geringen Masse des NC(O)N-Gerüsts etwa zwischen 790 und 730 cm⁻¹ auf.

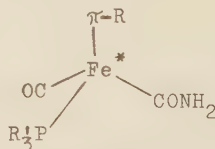
Die Dicarbonyl-carbamoyl-Komplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ 1a, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ 2a und $(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ 3 zeigen im Bereich endständiger (CO)-Valenzschwingungen 2 nahezu intensitätsgleiche, starke Absorptionen bei ca. 2025 und 1970 cm⁻¹ (Tabelle 3 und 4). Sie können auf Grund der Intensitätsverhältnisse cis-ständigen CO-Gruppen zugeordnet werden. Dementsprechend besitzen die Verbindungen 1a, 2a und 3 die Struktur (II) mit einer Symmetrie der Punktgruppe C_s. Im Festzustand können die Komplexe weiterhin gemäß (I) über schwache Wasserstoffbrücken assoziiert sein. Für die FeCO-Einheiten sind neben den 2 (CO)-Valenzschwingungen (A' + A'') im langwelligen Bereich weiterhin 2 (FeC)-Valenzschwingungen (A' + A'') und 4 (FeCO)-Deformationsschwingungen (2A' + 2A'') zu erwarten. Im Einklang mit den kürzlich erschienenen Arbeiten von A.R. Manning³¹⁾, D.J. Parker³²⁾ und M. Bigorgne und Mitarbeiter³³⁾ werden sie den Banden zwischen 640 und 450 cm⁻¹ zugeordnet. Obwohl wegen der Lage der Banden in dem sehr engen Frequenzbereich Mischungen zwischen den $\sigma(\text{FeCO})$ - und $\nu(\text{FeC})$ -Schwingungen gleicher Symmetrie nicht auszuschließen sind,

33) M. Pankowski und M. Bigorgne, J. organometal. Chem. 30, 227 (1971); M. Pankowski und M. Bigorgne, Compt. Rend. 267, Serie C, 1809 (1968).

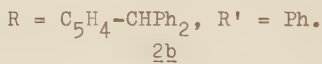
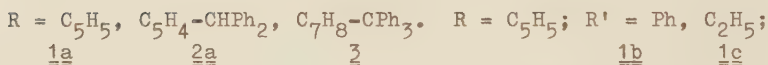
entsprechen die intensitätsstärkeren und höherfrequenten Absorptionen ($635\text{--}535\text{ cm}^{-1}$) vorwiegend den $4\text{ }d(\text{FeCO})$ und die Banden um 500 cm^{-1} den $2\nu(\text{FeC})$. Aus den eingangs dargelegten Gründen werden letztere nur bei 1a zugeordnet. Eine in sämtlichen Carbamoylkomplexen mit substituentenfreien π -Systemen (1a–c) zu beobachtende, weitgehend lagekonstante Bande bei 460 cm^{-1} wird einer Gerüstschiwingung der FeC(O)N -Gruppe, vermutlich $\nu(\text{FeC})$, zugeschrieben.



(II) C_s



(III)



Die Monocarbonyl-carbamoyl-Komplexe

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)(PPh}_3\text{)(CONH}_2\text{)}$ 1b, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)[P(C}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{](CONH}_2\text{)}$ 1c und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2\text{)Fe(CO)(PPh}_3\text{)(CONH}_2\text{)}$ 2b zeigen entsprechend der einzig möglichen Struktur (III) (Assoziationen der Komplexe im Festzustand gemäß (I) sind natürlich möglich) für die FeCO -Einheit $1\nu(\text{CO})$ -, $1\nu(\text{FeC})$ - und $2d(\text{FeCO})$ -Banden in den Erwartungsbereichen 1920 und $590\text{--}530\text{ cm}^{-1}$. Das Auftreten dreier mittel bis starker Absorptionen zwischen 590 und 530 cm^{-1} deutet auf eine starke Mischung der $\nu(\text{FeC})$ - und der $d(\text{FeCO})$ -Schwingungen hin. Die Intensitätszunahme der $\nu(\text{FeC})$ -Bande dürfte in dieser starken Kopplung begründet sein³²). Für die

Verbindungen vom Strukturtyp (III) ist optische Aktivität zu erwarten³⁴⁾.

4.2 IR-Spektren von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$

Für die Darstellung des Carbamoylkomplexes 2b diente $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ als Ausgangsmaterial, das gemäß Gl.(5) dargestellt wurde. Als Nebenprodukt entsteht dabei die nichtionische Verbindung $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$. Die charakteristischen Absorptionen dieser Verbindungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Anzahl und Lage der $\nu(\text{CO})$ und $\delta(\text{FeCO})$ entsprechen den Erwartungen für derartige Komplexe. Beim Vergleich der IR-Spektren von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (Tabelle 5) und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ (Tabelle 4) fällt auf, daß die $\nu(\text{CO})$ des Carbamoylkomplexes um mehr als 40 cm^{-1} nach längeren Wellen verschoben ist und, daß korrespondierend dazu auch die $\delta(\text{FeCO})$ um 20 cm^{-1} kurzwelliger auftreten. Daraus kann gefolgert werden, daß die Carbamoylgruppe im Vergleich zu Cl^- ein bedeutend stärkerer σ -Donor ist.

4.3 IR-Spektren der kationischen Eisen-carbonyl-Komplexe aus der Umsetzung mit HCl

Die gemäß Gl.(6) aus den Carbamoylkomplexen entstehenden kationischen Eisen-carbonyl-Verbindungen werden in der Mehrzahl der Fälle als PF_6 -Salze gefällt und auf Grund ihrer charakteristischen $\nu(\text{CO})$ -Banden identifiziert (Tabelle 6).

34) H. Brunner, H.D. Schindler, E. Schmidt und M. Vogel,

J. organometal. Chem. 24, 515 (1970).

TABELLE 5

IR-Absorptionen in cm^{-1} Zuordnung $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

		Phase	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$
$\nu(\text{CO})$	2052 st(A'), 2005 sst(A'')	Phase	
$\nu(\text{CO})$	2054 st, 2010 sst	KBr	1964 st, 1956 st KBr
$\chi(\text{CH})$	875 s-m, 845 s	CH_2Cl_2	1961 st CH_2Cl_2
$\delta(\text{FeCO})$	636 m(A'), 610 st(A''), 580 sst(A'), 558 st(A'')	KBr	850 s KBr
		NuJol	565 m, 555 m-st NuJol

Anmerkung: * PF_6 an Stelle von Cl : $\nu(\text{CO})$: 2053 st, 2014 st, 1979 m.

TABELLE 6

(CO)-Absorptionen (fest KBr) der kationischen Eisen-carbonyl-Komplexe in cm^{-1}

Ausgangsverbindung Reaktionsprodukt (Eisen-carbonyl-Komplex)

(Carbamoylkomplex)	Formel	$\nu(\text{CO})$	Ref.
1a	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	2130 st(A ₁); 2073 sst, b(E)	35
1b	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	2055 st(A'); 2001 sst(A'')	12
1c	$\{\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\}\text{PF}_6$	2045 st(A'); 2004 sst(A'')	13, 36
2a	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	2123 st(A ₁); 2080 sst, 2060 sst(E)	14
2b	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	2055 st(A'); 2010 sst(A'')	diese Arbeit
2	$[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	2125 st(A ₁); 2085 st, 2058 st(E)	15

Die intensitätsstarken Absorptionen der (PF)-Valenzschwingungen finden sich für die PF_6 -Salze bei etwa 850 cm^{-1} . Die CO-Gruppen-haltigen Eisenkationen sind allgemein auf anderem Weg leichter zugänglich und wurden vielfach mit ihren IR-Spektren in der Literatur beschrieben (Ref. in Tabelle 6), so daß eine IR-spektroskopische Identifizierung der Verbindungen als ausreichend angesehen werden kann. Die Übereinstimmung mit den Literaturdaten ist im allgemeinen sehr gut. Geringfügige Abweichungen beruhen vielfach auf der Verwendung anderer Dispersions- und Lösungsmittel.

4.4 IR-Spektren der Reaktionsprodukte der Jodoxydation

Die bei der Jodoxydation gemäß Gl.(9) und (10) entstehenden Isocyanatokomplexe werden analytisch und IR-spektroskopisch, die salzartigen Eisen-carbonyl-Komplexe und die nichtionischen Jodo-carbonyl-Komplexe lediglich IR-spektroskopisch identifiziert. Für die beiden zuletzt genannten Verbindungsklassen erscheint dies ausreichend, da sie schon seit längerer Zeit in der Literatur (vgl. Ref. Tabelle 7) beschrieben sind. Im allgemeinen sind von den Verbindungen jedoch nur die kurzwelligen Absorptionen bekannt. Aus diesem Grund werden hier auch die wichtigsten Absorptionen des langwelligen IR-Bereichs mitgeteilt.

Bei sämtlichen Tri- und Dicarbonyl-Komplexen befinden sich auf Grund der Anzahl und Intensität der $\nu(\text{CO})$ -Ban-

35) R.B. King, Inorg. Chem. 1, 964 (1962).

36) R.J. Haines, A.L. du Preez und J. L. Marais, J. organometal. Chem. 28, 405 (1971).

TABELLE 7

Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Reaktionsprodukte der Jodoxydation

Jodoxydation von : <u>1a</u>	Ref. <u>1b</u>		Ref. <u>2a</u>	
	19	20	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})$	
Zuordnung	KBr/Nujol	CHCl_3	KBr/Nujol	CHCl_3
$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	2255 st [2065 st 2008 sst 1979 Sch]	2235 m-st 2060 m(A')	2245 sst	2244 m
$\nu(\text{CO})$	1330 m [*] [628 Sch] [601 Sch]	1330 m 635 s	1962 Sch 1957 sst	1964 m
$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	596 st 572 st 531 st	597 s-m 585 s 570 s 525 s	564 m 553 Sch	596 s, b
$\delta(\text{FeCO})$	485 s-m 473 s-m 441 s(A')	475 s	530 m-st	531 m
$\nu(\text{FeC})$	330 s-m		331 s	
$\nu(\text{FeN})$				
			436 s-m	zu schwach
			333 s	
			480 m***	in Lsg.
			535 sst	533 m
			572 st	578 m
			588 st	604 m
			600 sst	zu schwach
			634 s-m	in Lsg.
			642 s-m	1332 m
			1330 m	1976 Sch
			1962 Sch	2008 sst
			2060 st	2013 sst(A')
			2250 st	2237 st

Kationische Eisenkomplexe	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	35	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{J}$	31
Zuordnung	KBr		KBr	
$\nu(\text{CO})$	$\left\{ \begin{array}{l} 2137 \text{ st}(\text{A}_1) \\ 2080 \text{ sst}(\text{E}) \end{array} \right.$		2048 st 2011 st	
Jodo-				
carbonyl-Komplexe	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$	31	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{J}$	12
Zuordnung	KBr/Nujol	CH_2Cl_2	KBr/Nujol	CH_2Cl_2
$\nu(\text{CO})$	$\left\{ \begin{array}{l} 2037 \text{ st} \\ 1978 \text{ sst} \\ 1953 \text{ Sch} \end{array} \right.$	2043 st 1997 sst	1938 st	
$\delta(\text{FeCO})$	$\left\{ \begin{array}{l} 609 \text{ m-st} \\ 599 \text{ Sch}^{**} \end{array} \right.$	611 m	571 st 560 st 543 st 530 sst	581 m 558 m 548 s 531 st
$\nu(\text{FeC})$	$\left\{ \begin{array}{l} 569 \text{ st} \\ 545 \text{ st, b} \\ 491 \text{ m, b(A'')} \\ 440 \text{ s-m} \end{array} \right.$	569 st 548 st 490 s 448 s		

Anmerkung: * ab 650-200 cm^{-1} Substanz in Nujol vermessen, ** $\nu 14'$ (C_5H_5)?, *** mit $\gamma(\text{P-C}_6\text{H}_5)$

den die CO-Gruppen in cis-Stellung zueinander. Die Isocyanatokomplexe zeigen die pseudo-asymmetrische und pseudo-symmetrische Valenzschwingung [$\nu_{as}(\text{NCO})$ und $\nu_s(\text{NCO})$] sowie die $\delta(\text{NCO})$ in den bekannten Erwartungsbereichen³⁷⁾. Letztere sind allgemein intensitätsschwach und treten vielfach im Bereich der $\delta(\text{FeCO})$ auf. Aus der Lage der mittel-intensiven $\nu_s(\text{NCO})$ -Absorption oberhalb 1300 cm^{-1} folgt, daß in den (NCO)-Komplexen die (NCO)-Gruppe über Stickstoff an das Metall koordiniert ist. Bei einer O-Koordination sollte die $\nu_s(\text{NCO})$ -Bande bei ca. 1250 cm^{-1} oder tiefer erscheinen; vorausgesetzt, daß nicht Fermi-Resonanz zwischen $\nu_s(\text{NCO})$ und $2 \times \delta(\text{NCO})$ eintritt³⁷⁾. Die gefundenen $\delta(\text{FeCO})$ und $\nu(\text{FeC})$ -Absorptionen (Tabelle 7) entsprechen den Erwartungen für Dicarbonyl- und Monocarbonyl-Komplexe (s. oben).

II. Reaktion von $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}$ und $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}$ in flüssigem NH_3

1. Präparative Ergebnisse

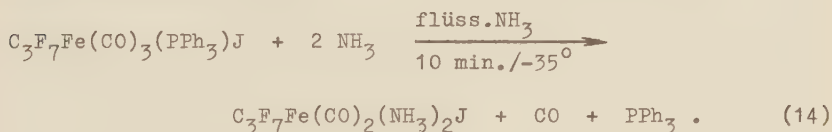
Im vorhergehenden Abschnitt konnte gezeigt werden, daß die Bildung der Carbamoylgruppe nur dann erfolgt, wenn Liganden hoher π -Akzeptorstärke um das Metallatom koordiniert sind. Aus diesem Grund gelang es nicht, ausgehend von kovalenten Halogeno-carbonyl-Komplexen des Eisens wie $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{LJ}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$) durch Umsetzung mit flüssigem NH_3 Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen darzustellen. So

37) R.A. Bailey, S.J. Kozak, T.W. Michelson und W.N. Mills, Coord. chem. Rev. 6, 407 (1971) und die dort zit. Lit.

reagiert $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ lediglich unter Addition eines NH_3 -Moleküls und Bildung von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)]\text{J}^{13)}$, während das entsprechende PPh_3 -substituierte Derivat unter den selben Bedingungen bereits nicht mehr reagiert.

Da Perfluoralkylgruppen stark positivierend auf das Zentralatom wirken und somit den nukelophilen Angriff eines NH_3 -Moleküls auf das Kohlenstoffatom eines CO-Liganden, der der Bildung der (CONH_2) -Gruppe vorausgeht, begünstigen sollten, wurde versucht, ausgehend von Perfluorpropyl-jodo-eisencarbonyl-Komplexen, entsprechende Carbamoylverbindungen zugänglich zu machen.

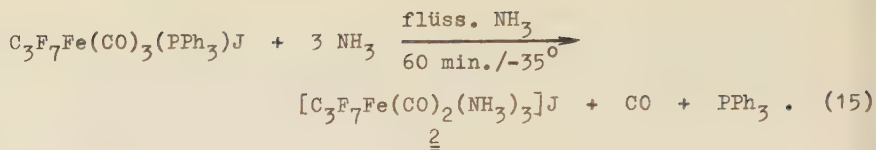
Setzt man jedoch $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}^{38)}$ mit flüssigem NH_3 bei -35° um, so entsteht keine Carbamoylverbindung, sondern gemäß Gl.(14) unter Freisetzung von je 1 Mol CO und PPh_3 /Mol $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}$ braungelbes Perfluorpropyl-jodo-diammin-dicarbonyleisen 1 :



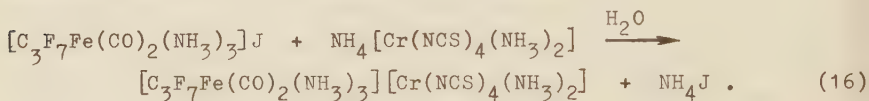
1 ist in Benzol, Äther und CHCl_3 löslich, in H_2O dagegen unlöslich.

Bei längerer Einwirkung von flüssigem NH_3 (60 Min.) auf $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}$ werden nicht nur CO und PPh_3 durch NH_3 substituiert, sondern noch ein weiteres NH_3 -Molekül unter Bildung des hellgelben, inonischen Komplexes 2 addiert:

38) R.A. Plowman und F.G.A. Stone, Inorg. Chem. 1, 518 (1962).



Perfluorpropyl-triammin-dicarbonyl-eisen(II)-jodid 2 bildet sich auch, wenn man 1 etwa 60 Minuten mit flüssigem NH_3 umsetzt. Der ionogene Bau von 2 folgt aus Leitfähigkeitsmessungen und aus der Fällung als Reineckeat :



Werden die oben genannten Reaktionszeiten merklich überschritten, so setzen sich die metallgebundenen C_3F_7 -Gruppen, deren (CF)-Bindungen sehr labil sind³⁹⁾, mit flüssigem NH_3 um. Infolge Ammonolyse entsteht hierbei unter gleichzeitiger Zersetzung der Verbindungen NH_4F .

Komplexe vom Typ 1 ($\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{J}$) wurden bisher nur mit Organo-N- und -P-Liganden, nicht jedoch mit NH_3 beschrieben^{38,40,41)}. Erstere sind allgemein durch Umsetzung von $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}$ ⁴²⁾ mit den entsprechenden N- und P-Liganden

39) P.M. Treichel, E. Pitcher und F.G.A. Stone, Inorg. Chem. 1, 511. (1962).

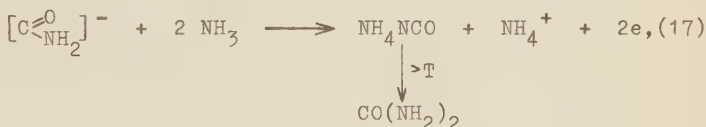
40) T.A. Manuel, Inorg. Chem. 2, 854 (1963).

41) R.B. King, R.N. Kapoor und L.W. Houk, J. inorg. nucl. Chem. 31, 2179 (1969).

42) R.B. King, S.L. Stafford, P.M. Treichel und F.G.A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 83, 3604 (1961).

unter CO-Substitution zugänglich. Läßt man in Analogie hierzu $C_3F_7Fe(CO)_4J$ mit flüssigem NH_3 bei -50° reagieren, so beobachtet man bei der sehr schnell verlaufenden Reaktion keine CO-Entwicklung. Ein Teil der CO-Gruppen wird nämlich unter dem Einfluß des flüssigen NH_3 in NH_4NCO bzw. Harnstoff übergeführt. Gleichzeitig entstehen NH_4J , geringe Mengen NH_4F und ein dunkelrotes Öl, das im Vakuum unter CO-Entwicklung zerfällt. Ein definierter Eisenkomplex konnte aus dem Öl nicht isoliert werden.

Vermutlich bilden sich unter diesen Versuchsbedingungen zunächst Carbamoylderivate mit der $(CONH_2)$ -Gruppe, die dann einem Redoxvorgang gemäß,



unterliegen, wie er auch bei vergleichbaren Reaktionen anderer Carbamoyl-carbonyl-Komplexe beobachtet werden konnte.

2. IR-Spektren

Die IR-Spektren der Verbindungen 1-3 wurden als KBr-Preßlinge aufgenommen und sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Außerdem wurden die $\nu(CO)$ -Frequenzen der in Acetonitril gelösten Substanzen registriert.

Aus dem Auftreten von zwei, nahezu intensitätsgleichen Banden bei ca. 2060 und 2000 cm^{-1} kann gefolgert werden, daß in allen Verbindungen die beiden CO-Gruppen cis-Positionen einnehmen. Bei transständigen CO-Gruppen sollte im Bereich der $\nu(CO)$ nur eine Bande bzw. eine schwache und eine starke Bande auftreten³³⁾.

TABELLE 8: IR-Spektren (fest in KBr bzw. CH_3CN -Lösungen) in cm^{-1} .

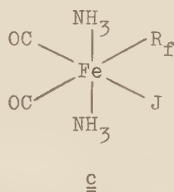
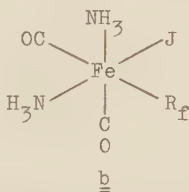
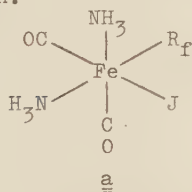
Zuordnung	$\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2\text{J}$	$[\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}, [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$)	
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
$\nu(\text{NH}) \text{ NH}_3$ + $2\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	$\left[\begin{array}{l} 3342 \text{ st} \\ 3278 \text{ m-st} \\ 3200 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 3352 \text{ m} \\ 3290 \text{ sch} \\ 3250 \text{ m-st} \\ 3190 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 3395 \text{ m} \\ 3310 \text{ m-st} \\ 3255 \text{ m-st} \\ 3190 \text{ m} \end{array} \right.$
$\nu(\text{CN}) \text{ NCS}$	$\left[\begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right.$		$\left[\begin{array}{l} 2138 \text{ m-st} \\ 2108 \text{ sst} \\ 2085 \text{ st} \end{array} \right.$
$\nu(\text{CO})$	$\left[\begin{array}{l} 2065 \text{ sst (2050 st}^*) \\ 2011 \text{ sch} \\ 2000 \text{ sst (1995 sst}^*) \\ 1995 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 2067 \text{ st (2064 st}^*) \\ 2017 \text{ st} \\ 2002 \text{ sst (2007 sst}^*) \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 2070 \text{ sch} \\ 2014 \text{ st} \\ 2005 \text{ sch} \end{array} \right.$
$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1613 m-st	1630 m,b	1615 m,b
$\nu(\text{CF}) \text{ CF}_3$	$\left[\begin{array}{l} 1325 \text{ st} \\ 1287 \text{ m-st} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 1337 \text{ m-st} \\ 1292 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 1326 \text{ m} \\ 1298 \text{ s-m} \\ 1289 \text{ s-m} \end{array} \right.$
$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	$\left[\begin{array}{l} 1255 \text{ m-st} \\ 1242 \text{ m-st} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 1252 \text{ s-m} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 1247 \text{ m} \\ 1205 \text{ m} \end{array} \right.$
$\nu(\text{CF}) \text{ CF}_3$	1223 m-st	1213 st	1218 m
$\nu(\text{CF}) \text{ CF}_3$	$\left[\begin{array}{l} 1204 \text{ st} \\ 1160 \text{ sch} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 1188 \text{ st} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 1195 \text{ m} \end{array} \right.$
$\nu(\text{CF}) \beta\text{-CF}_2$	1153 m-st	1158 st	1158 m
$\nu(\text{CF}) \beta\text{-CF}_2$	1092 st	1098 m-st	1093 m
$\nu(\text{CF}) \alpha\text{-CF}_2$	1023 m-st	1028 m	1029 s-m
$\nu(\text{CF}) \alpha\text{-CF}_2$	$\left[\begin{array}{l} 996 \text{ m-st} \\ 975 \text{ sch} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 1002 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 982 \text{ s-m} \end{array} \right.$
$\nu(\text{CS}) \text{ NCS}$			840 s
$\nu(\text{CC}) \text{ C}_3\text{F}_7$	813 st	819 m	816 s-m
$\rho(\text{NH}_3)$	$\left[\begin{array}{l} \\ \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 795 \text{ s,b} \\ 765 \text{ s,b} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 745 \text{ s,b} \end{array} \right.$
$\delta(\text{CF}_3)$	724 st	728 st	723 st
$\rho(\text{NH}_3) \text{ von X}$			694 m
$\delta(\text{CF}_3/\text{CF}_2)$	$\left[\begin{array}{l} 670 \text{ sch} \\ 666 \text{ m-st} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 669 \text{ sch} \\ 665 \text{ m-st} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} 669 \text{ m} \\ 664 \text{ m} \end{array} \right.$

Fortsetzung Tab. 8

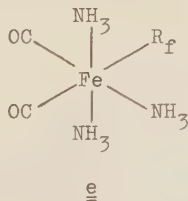
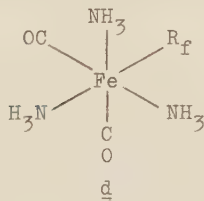
$\delta(\text{NH}_3)$	637 m	634 st,b	634 m,b
$\delta(\text{FeCO})-$	[577 sst	591 st	
Bereich	[544 m	570 s	
	[515 s-m	539 m-st	
$\nu(\text{FeC})-$	[500 s-m	515 st	
Bereich	[475 s	495 s-m	
	[425 s,b	462 s-m	
$\nu(\text{FeN})-$	[425 s	425 s	
Bereich	[351 s-m	401 s-m	
	[303 m	300 m	
		270 m	

*CH₃CN-Lösung

Unter der Voraussetzung, daß sich im C₃F₇Fe(CO)₄J⁴³⁾ und im PPh₃-substituierten Derivat C₃F₇Fe(CO)₃(PPh₃)J³⁸⁾ C₃F₇ und J in cis-Stellung befinden, sind für 1 die Strukturen a-c und für das Kation in 2 die Isomere d und e zu diskutieren.



Strukturvorschläge für C₃F₇Fe(CO)₂(NH₃)₂J 1



(R_f = C₃F₇)

Strukturvorschläge für [C₃F₇Fe(CO)₂(NH₃)₃]⁺ in 2 bzw. 3

Wegen der niedrigen Symmetrie der Komplexe (C_8 bzw. C_1) sind weitergehende Eingrenzungen der Strukturmöglichkeiten auf IR-spektroskopischem Wege praktisch nicht möglich. Die $\nu(\text{CO})$ treten in den ionischen Komplexen 2 und 3 erwartungsgemäß etwas nach höheren Wellenzahlen verschoben auf.

Alle Verbindungen zeigen die für koordiniertes NH_3 charakteristische Lage der (NH) -Valenzschwingungen¹³. Die asymmetrische und die symmetrischen Deformationsschwingungen der NH_3 -Gruppe geben Anlaß zu charakteristischen Banden bei 1600 und 1250 cm^{-1} . Die Zuordnung läßt sich durch Vergleich mit den IR-Spektren von $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}$ und $\text{C}_3\text{F}_7\text{Re}(\text{CO})_5$ ⁴³⁾ absichern. Sie zeigen in diesem Bereich erwartungsgemäß keine nennenswerten Absorptionen. Für die an Eisen gebundenen $n\text{-C}_3\text{F}_7$ -Gruppen beobachtet man 7 charakteristische Banden in den Bereichen 1340-1320, 1225-1215, 1205-1185, 1160-1150, 1100-1090, 1030-1020 und $1005\text{-}980\text{ cm}^{-1}$, die den 7 (CF) -Valenzschwingungen der CF_3 -, $\beta\text{-CF}_2$ - und der $\alpha\text{-CF}_2$ -Gruppe zugeordnet werden^{43,45)}. Drei weitere Absorptionen von starker Intensität bei etwa 815, 725 und 665 cm^{-1} , die sich auch in den IR-Spektren von $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}$ und $\text{C}_3\text{F}_7\text{Re}(\text{CO})_5$ finden, können Valenz- $[\nu(\text{CC})]$ und Deformationsschwingungen $[\delta(\text{CF}_3/\text{CF}_2)]$ der C_3F_7 -Gruppe⁴⁵⁻⁴⁷⁾

44) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Sec. Edit., John Wiley and Sons Inc., New York 1970, S. 151.

45) J.R. Nielsen, C.Y. Liang, R.M. Smith und D.C. Smith, J. chem. Phys. 21, 383 (1953).

46) J.R. Nielsen, H.H. Claassen und D.C. Smith, J. chem. Phys. 20, 1916 (1952).

47) P. Klaboe und J.R. Nielsen, J. chem. Phys. 34, 1810 (1961).

zugesprochen werden. Breite Banden schwacher bis mittlerer Intensität, die bei den Komplexen 1-3 zusätzlich zwischen 800 und 600 cm^{-1} auftreten, werden auf Grund von Erfahrungswerten⁴⁸⁾ Rockingschwingungen der NH_3 -Gruppen zugeordnet. In dem sehr engen Wellenzahlenbereich zwischen 600 und 300 cm^{-1} sind Zuordnungen sehr schwierig, da hier neben den $\delta(\text{FeCO})$, $\nu(\text{FeC})$, $\nu(\text{FeN})$ auch noch intensitätsschwache Deformations- und Rockingschwingungen der C_3F_7 -Gruppe zu erwarten sind^{45,47)}. Verbindungen ähnlichen Typs, nämlich $\text{CH}_3\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{J}^{33)}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SnPh}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0-3$)⁴⁹⁾, wurden kürzlich IR-spektroskopisch untersucht. In Anlehnung an diese Arbeiten ordnen wir versuchsweise die Banden bei 580, 540 und 515 cm^{-1} den $\delta(\text{FeCO})$ -Deformationsschwingungen (zu erwarten insgesamt 4) und die Absorptionen bei 500, 470 und 425 cm^{-1} den $\nu(\text{FeC})$ -Valenzschwingungen (zu erwarten 2 $\nu(\text{FeC})[\text{Fe-CO}]$ und 1 $\nu(\text{FeC})[\text{Fe-C}_3\text{F}_7]$) zu. Die im Vergleich zu den Beobachtungen anderer Autoren⁴⁹⁾ festzustellende langwellige Verschiebung der $\delta(\text{FeCO})$ und $\nu(\text{FeC})$ erklärt sich aus der korrespondierend kurzwelligen Lage der $\nu(\text{CO})$. Die Banden bei 400, 350 und 300 cm^{-1} werden den $\nu(\text{FeN})$ -Valenzschwingungen zugeordnet⁴⁸⁾.

48) J.R. Ferraro, Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, Plenum Press, New York 1971, S. 191.

49) D.S. Field und M.J. Newlands, J. organometal. Chem. 27, 213 (1971).

III. Neue Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Kobalts

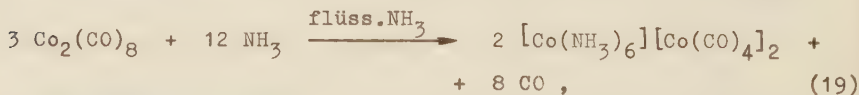
1. Einleitung

Während die Darstellung von Carbamoyl-carbonyl-kobalt(+I)-Verbindungen aus kationischen bzw. kovalenten Carbonyl-kobalt(+I)-Komplexen bisher nicht beschrieben wurde, haben H.W. Sternberg und Mitarbeiter^{50,51)} bereits 1953 bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ auf die Bildung von $\text{Co}(\text{CO})_4[\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ hingewiesen, das allerdings nicht isoliert werden konnte.

J. Palagyi und L. Marko⁵²⁾ erhielten bei der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Piperidin bzw. Di-n-propylamin in Hexan bei Gegenwart von PPh_3 im Sinne einer Disproportionierungsreaktion erstmalig Verbindungen des Typs $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONR}_2)$:



Diese Reaktion ist zur Darstellung von $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ jedoch nicht geeignet, da $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bekanntlich mit flüssigem NH_3 schon bei tiefer Temperatur⁵³⁾ sehr schnell gemäß,



50) H.W. Sternberg, J. Wender, R.A. Friedel und W. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 75, 3148 (1953).

51) H.W. Sternberg und J. Wender, J. chem Soc. [London] Spec. Publ. No 13, 35 (1959).

52) J. Palágyi und L. Marko, J. organometal. Chem. 17, 453 (1969).

53) H. Behrens und H. Wakamatsu, Chem. Ber. 99, 275 (1966).

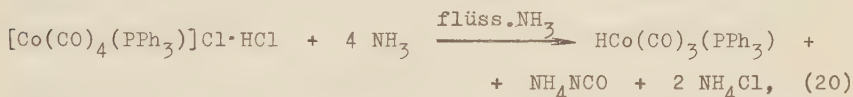
disproportioniert und außerdem PPh_3 in flüssigem NH_3 unterhalb -33° schwerlöslich ist.

In den folgenden Abschnitten soll nun das Verhalten des ionogenen $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]\cdot\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ und des kovalenten $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}$ im Ammonosystem untersucht werden.

2. Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ mit flüssigem NH_3 und $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$

2.1 Reaktion mit flüssigem NH_3

Setzt man $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ ⁵⁴⁾ mit flüssigem NH_3 bei -50° um, so bildet sich gemäß,

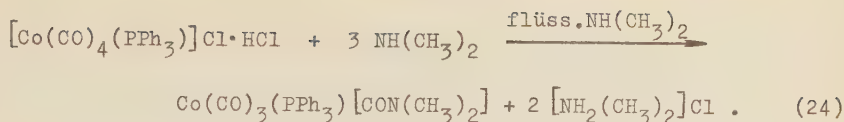


ein Gemisch von $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$, NH_4NCO und NH_4Cl . Während die Isolierung und Identifizierung des $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ nach dem Lösen in Äther als $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$ ⁵⁵⁾ erfolgt, können die beiden Ammoniumsalze durch fraktionierte Sublimation getrennt werden.

Nachdem sich, wie unter 2.2 noch gezeigt wird, $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ mit $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ zum Carbamoylkomplex $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)[\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ umsetzt, ist anzunehmen, daß auch bei der Reaktion im Ammonosystem primär die Bildung eines Carbamoylkomplexes mit der (CONH_2) -Gruppe unter gleichzeitiger Abspaltung eines Protons gemäß,

54) W. Hieber und H. Duchatsch, Chem. Ber. 98, 1744 (1965).

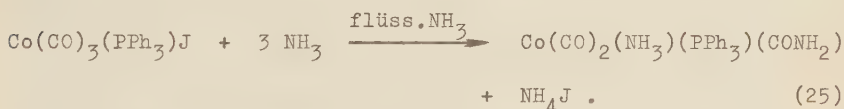
55) W. Hieber und E. Lindner, Chem. Ber. 94, 1417 (1961).



Bei dieser Reaktion ist die Isolierung des Carbamoylkomplexes verständlich, da durch die beiden CH_3 -Reste am N-Atom ein weiterer Abbau der Carbamoylgruppe nicht möglich ist.

3. Reaktion von $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ mit flüssigem NH_3

Im Gegensatz zu $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ reagiert $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ ⁵⁶⁾ mit flüssigem NH_3 bei -35° unter Bildung des hellgelben Carbamoyl-ammin-triphenylphosphin-dicarbonylkobalt(+I) :



Obwohl die Analysenwerte zufriedenstellend sind, kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, daß in geringem Umfang Zersetzungsprodukte (IR-spektroskopisch nachweisbar) entstehen. Bei höherer Temperatur und vor allem in Lösungsmitteln, wie Benzol, Äther oder CH_2Cl_2 , tritt nämlich sehr schnell Reduktion zu $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$ ein, während gleichzeitig unter Oxydation der (CONH_2) -Gruppe zur (NCO) -Gruppe ($\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ bei ca. 2210 cm^{-1}) nicht isolierbare Isocyanatokomplexe gebildet werden.

56) R.F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 86, 5138 (1964).

4. Diskussion der IR-Spektren

Für $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$ sind entsprechend seiner D_{3d} -Symmetrie im IR-Spektrum 2 charakteristische (CO)-Valenzschwingungen ($A_{2u} + E_u$) bei 1990 und 1936 cm^{-1} zu erwarten^{57,58}). Diese Erwartungen werden innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut erfüllt (Tabelle 9).

TABELLE 9: Charakteristische Absorptionen (cm^{-1}) der Reaktionsprodukte (fest in KBr) aus der Umsetzung (20)

		$\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$		NH_4NCO
Zuordnung		diese Arbeit	Lit. ⁵⁷⁾	Zuordnung
$\nu(\text{CO})$	(A_{2u})	1992 m-st	1990	$\nu(\text{NH}_4)$ (F_2) 3150 sst 3050 sst 2860 st
	(E_u)	1953 st Sch	1936	
		1938 sst		
		1910 s Sch		
				$\delta(\text{NH}_4)$ (F_2) 1470 m 1450 st 1410 st
				$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ 2175 st
				$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ 1330 m

Die Schultern der E_u -Bande lassen sich nicht zweifelsfrei erklären⁵⁷⁾. Da es sich um ein Festkörperspektrum handelt ($\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$ ist in den gebräuchlichsten org. Lösungsmitteln unlöslich), erscheint eine Aufspaltung der entarteten Schwingung (starke Schulter bei 1953 cm^{-1}) infolge Symmetrieeinminderung denkbar. Die schwache Schulter bei 1910 cm^{-1} entspricht möglicherweise der IR-verbotenen $\nu(\text{CO})$ der Rasse (E_g).

57) L.M. Bower und M.H.B. Stiddard, J. organometal. Chem. 13, 235 (1968).

58) A.R. Manning, J. chem. Soc. [London] (A) 1968, 1018.

NH_4NCO zeigt neben den pseudo-asymmetrischen und -symmetrischen Valenzschwingungen der (NCO)-Gruppe die erwarteten Banden im Bereich⁵⁹⁾ der (NH_4) -Valenz- und Deformationsschwingungen (Tabelle 9). Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß die Entartung der (F_2) -Banden scheinbar aufgehoben ist. Zwischen $2 \times \delta(\text{NH}_4)$ und $\nu(\text{NH}_4)$ besteht möglicherweise Fermiresonanz.

Die charakteristischen Absorptionen der Carbamoylkomplexe sind mit ihren Zuordnungen in Tabelle 10 zusammengestellt. Lediglich die lagekonstanten Schwingungen der Phenylgruppen, die allgemein bekannt sind^{22,23,60)}, wurden weggelassen. Im Bereich unterhalb 700 cm^{-1} werden die Substanzen in Nujol suspendiert vermessen.

TABELLE 10: Charakteristische IR-Absorptionen der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe in cm^{-1}

Zuordnung	$\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)[\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$		$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$	
	KBr/Nujol	CH_2Cl_2	KBr/Nujol	CH_2Cl_2
$\nu(\text{NH})$	[		3490 s-m	
			3370 s	
			3272 s-m	
			3160 s	
$\nu(\text{CH}_3)$	[	2975 Sch		
		2941 s-m		
		2900 Sch		
$\nu(\text{CO})$	[	2056 m-st	1959 st	1970 m
		1993 st	1890 sst	1906 m
		1948 sst		

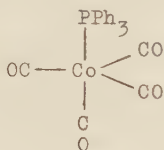
59) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons, New York 1970, S. 108.

60) J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

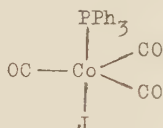
$\delta_{as}(NH_3) +$ $\nu(>C=O) + \nu(>C=N<)$ $+ \delta(NH_2)$	$\left[\begin{array}{ll} 1597 \text{ st} & 1584 \text{ m-st} \\ 1584 \text{ m-st} & 1554 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 1607 \text{ st} \\ 1587 \text{ Sch} \\ 1576 \text{ m} \\ 1569 \text{ m-st} \end{array} \right]$
$\delta_{as}(CH_3)$	$\left[\begin{array}{l} 1338 \text{ m} \\ 1316 \text{ s} \end{array} \right]$	
$\delta_s(CH)_3$	1242 s-m	
$\varrho(NH_2)$		1215 Sch
$\delta_s(NH_3)$		1195 m,b
$\nu_1(P-C_6H_5)$	1097 m	1093 m
$\nu(NC_2) + \varrho(CH_3)$	$\left[\begin{array}{l} 1066 \text{ m} \\ 1045 \text{ m-st} \\ 876 \text{ m} \end{array} \right.$	
$\varrho(NH_3)$		723 s-m
$\nu_2(P-C_6H_5)$	708 m	706 m
$\delta, \gamma(Co-C \begin{smallmatrix} O \\ \nearrow \\ N \end{smallmatrix})$	$\left[\begin{array}{l} 660 \text{ s-m} \\ 636 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 642 \text{ m,b} \\ 625 \text{ s-m} \end{array} \right]$
$\delta(CoCO)$	$\left[\begin{array}{l} 575 \text{ st} \\ 545 \text{ Sch} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 577 \text{ m-st} \\ 560 \text{ st} \\ 545 \text{ Sch} \end{array} \right]$
$\gamma(P-C_6H_5)$ - Bereich	$\left[\begin{array}{l} 532 \text{ sst} \\ 525 \text{ Sch} \\ 515 \text{ Sch} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 529 \text{ sst} \\ 510 \text{ st} \\ 500 \text{ Sch} \end{array} \right]$
$\nu(CoC) A' + A''$	$\left[\begin{array}{l} 480 \text{ Sch} \\ 472 \text{ m-st} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 485 \text{ m} \\ 460 \text{ m} \\ 442 \text{ m} \end{array} \right]$
$\nu_3(P-C_6H_5)$ - Bereich	$\left[\begin{array}{l} 437 \text{ s} \\ 428 \text{ m} \\ 420 \text{ Sch} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 430 \text{ s-m} \\ 420 \text{ Sch} \end{array} \right]$
$\nu(Co-C \begin{smallmatrix} O \\ \nearrow \\ N \end{smallmatrix})$	381 m	376 s-m
$\varrho(NC_2)$	360 s	
$\nu(CoN)$		329 m
$\delta(NC_2)$	295 s	

Für die Komplexe $[Co(CO)_4(PPh_3)]^+$ und $Co(CO)_3(PPh_3)J$, die als Ausgangssubstanzen für die Darstellung der Carbamoylverbindungen dienen, konnte IR-spektroskopisch eindeutig be-

wiesen werden, daß sie eine trigonal-bipyramidale Struktur (Punktgruppe C_{3v}) besitzen^{54,61,62}, und daß sich die Substituenten PPh_3 und J jeweils auf der dreizähligen Achse befinden (IV und V).

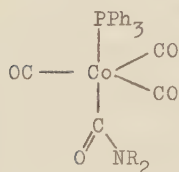


(IV)

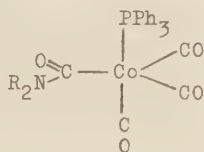


(V)

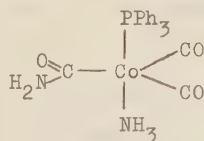
Es ist daher anzunehmen, daß den Carbamoylkomplexen $Co(CO)_3(PPh_3)[CON(CH_3)_2]$ und $Co(CO)_2(NH_3)(PPh_3)(CONH_2)$ ebenfalls die Struktur einer trigonalen Bipyramide zukommt. Unabhängig davon, ob der nukleophile Angriff des Amins in (IV) am axialen CO ($\rightarrow$ VIa) oder an einem äquatorialen CO ($\rightarrow$ VIb) erfolgt, darf für $Co(CO)_3(PPh_3)[CON(CH_3)_2]$ erwartet werden, daß PPh_3 seine axiale Position beibehält. Für den Komplex $Co(CO)_2(NH_3)(PPh_3)(CONH_2)$ kann dies nicht ohne weiteres angenommen werden, da über den Substitutionsmechanismus des J in (V) durch NH_3 nichts bekannt ist. Insgesamt ist lediglich eine Struktur mit cis-ständigen CO-Gruppen zu erwarten; (VII) stellt daher nur eine von mehreren Strukturmöglichkeiten dar.



(VIa)



(VIb)



(VII)

61) W. Hieber und H. Duchatsch, Chem. Ber. 98, 2530 (1965).

62) M. Pankowski und M. Bigorgne, Compt. Rend. 264, Serie C, 1382 (1967).

Die IR-Spektren der PPh_3 -substituierten Carbamoylkomplexe $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)[\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ und $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ zeigen im Bereich der CO-Valenzschwingungen 3 bzw. 2 charakteristische Absorptionen. Aus der Zahl der Absorptionen folgt, daß beide Verbindungen keine höhere Symmetrie als die der Punktgruppe C_s besitzen. Das Auftreten von 2 sehr starken, nahezu intensitätsgleichen $\nu(\text{CO})$ -Banden beweist für $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ die cis-Stellung der CO-Gruppen. Die Lage der Absorptionen entspricht der Erwartung für Verbindungen dieses Typs⁶²⁾. $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)[\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ sollte sowohl bei Vorliegen in der Struktur (VIa) als auch in der von (IVb) 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden ($2\text{A}' + \text{A}''$) zeigen. Ähnlich wie Acylgruppen⁶³⁾ können auch Carbamoylgruppen bei spektroskopischen Betrachtungen nur schwer als Punktmassen eingesetzt werden. Es ist daher zu erwarten, daß durch den Carbamoylrest die ursprüngliche dreizählige Symmetrie von (VIa) (Pseudosymmetrie der Punktgruppe C_{3v} ; 2 $\nu(\text{CO})$ [$\text{A}_1 + \text{E}$]) nach C_s erniedrigt wird und es zur Aufspaltung der E-Schwingung kommt ($\text{A}_1 \rightarrow \text{A}'$, $\text{E} \rightarrow \text{A}' + \text{A}''$). Die Intensitätsverhältnisse der $\nu(\text{CO})$ (Lösungsspektrum, Tabelle 10) machen für $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)[\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ eine Struktur entsprechend (VIa) wahrscheinlich. Während für (VIb) im allgemeinen 3 annähernd gleich intensitätsstarke CO-Absorptionen zu erwarten sind, sollte bei (VIa) die kurzwelligste CO-Bande bei 2050 cm^{-1} , die einer symmetrischen (CO)-Valenzschwingung zuzuordnen ist, und sich von der totalsymmetrischen A_1 -Schwingung (Pseudosymmetrie C_{3v}) ableitet⁶²⁾, relativ intensitätsschwach sein. Ledig-

63) W. Hieber, J. Muschi und H. Duchatsch, Chem. Ber. 98, 3924 (1965).

lich bei der trigonal-bipyramidalen Struktur (VIa) kann nämlich bei weitgehender gegenseitiger Auslöschung der drei in der Ebene liegenden (CO)-Dipole⁶¹⁾ eine wenig intensive "pseudototalsymmetrische" $\nu(\text{CO})$ -Bande erwartet werden. Ähnliche Verhältnisse hinsichtlich Lage und Intensitäten der $\nu(\text{CO})$ -Banden wurde auch bei den Carbamoylkomplexen $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONR}_2)$ ($\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$; $\text{R}_2 = \text{C}_5\text{H}_{10}$)⁵²⁾ beobachtet, für die ebenfalls eine trigonal-bipyramidale Struktur entsprechend (VIa) postuliert wird. Für die $\text{Co}(\text{CO})_3$ - und $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Gruppen sind im Bereich^{62,64)} von $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ gemäß der C_3 -Symmetrie $3\nu(\text{CoC})[2\text{A}' + \text{A}'']$ und $6\delta(\text{CoCO})[3\text{A}' + 3\text{A}'']$ bzw. $2\nu(\text{CoC})[\text{A}' + \text{A}'']$ und $4\delta(\text{CoCO})[2\text{A}' + 2\text{A}'']$ zu erwarten. Lediglich ein Teil dieser Banden wird jedoch beobachtet. Es ist anzunehmen, daß die in diesem Bereich auftretenden substituentenabhängigen Schwingungen $\gamma(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ [$530\text{--}500\text{ cm}^{-1}$] und $\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ [$445\text{--}420\text{ cm}^{-1}$] des PPh_3 ^{22,60)} teilweise $\delta(\text{CoCO})$ - und $\nu(\text{CoC})$ -Banden überdecken. Auf Grund der Intensitätsverhältnisse dürften mit Sicherheit eine oder mehrere $\delta(\text{CoCO})$ unter der intensitätsstarken Bande bei 530 cm^{-1} liegen. Desgleichen wird vermutet, daß bei $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ die zu $\nu(\text{CO})$ bei 2050 cm^{-1} korrespondierende schwache $\nu(\text{CoC})$ unter der $\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ bei 430 cm^{-1} liegt. Die zweifelsfrei als $\delta(\text{CoCO})$ - und $\nu(\text{CoC})$ -Banden anzusprechenden Absorptionen sind in Tabelle 10 zugeordnet worden.

Neben den Schwingungen der $\text{Co}(\text{CO})_n$ -Gruppen ($n = 2$ und 3) dienen zur Charakterisierung der Carbamoylkomplexe auch die Absorptionen der Carbamoylgruppe CoCONR_2 . Sondert man die Schwingungen der NR_2 -Gruppen ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) an Hand von Litera-

64) O. Kahn und M. Bigorne, J. organometal. Chem. 10, 137 (1967); Compt. Rend. 263, Serie C, 973 (1966).

turdaten aus, so verbleiben die Gerüstschwingungen der $(\text{Co}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix})$ -Gruppe. Auf Grund bisheriger röntgenographischer Untersuchungen an anderen Carbamoylkomplexen⁶⁶⁾ ist anzunehmen, daß sie planar sind. Entsprechend einer lokalen C_s -Symmetrie sind für sie angenähert folgende Schwingungen⁶⁷⁾ zu erwarten: $\nu(\text{CO})$ A', $\nu(\text{CN})$ A', $\nu(\text{CoC})$ A', $\gamma(\text{Co}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix})$ A", $\delta(\text{Co}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix})$ A', $(\text{Co}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix})$ A'. Die gekoppelten (CO)- und (CN)-Valenzschwingungen werden den beiden Banden bei ca. 1590 und 1580 cm^{-1} zugeordnet. Als Gerüstdeformationsschwingungen können mit Sicherheit die Banden zwischen 660 und 625 cm^{-1} angesprochen werden. Die Zuordnung für die jeweiligen Schwingungsformen ist allerdings nicht sicher. Die Bande bei 380 cm^{-1} ordnen wir versuchsweise jeweils der $\nu(\text{CoC})$ der Carbamoylgruppe zu. Die Absorptionen des koordinierten NH_3 lassen sich für $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ an Hand von Literaturdaten sehr leicht auffinden^{44,48)}.

Zum IR-Spektrum von $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ ist zu vermerken, daß es anfänglich nur in geringem Umfang Absorptionen von Zersetzungsprodukten enthält. Sie lassen sich lediglich im 5μ Bereich feststellen und werden mit der Zeit immer intensitätsstärker. Im einzelnen handelt es sich vorwiegend um Absorptionen bei 2218, 1970, 1950 und 1935 cm^{-1} . Die Bande bei 2218 cm^{-1} ist einer $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ -Valenzschwingung zuzuordnen

65) H. Bürger, H. Stammreich und Th. Teixeira Sans, Mh. Chem. 97, 1276 (1966).

66) G.L. Breneman, D.M. Chipman, C.J. Galles und R.A. Jacobson, Inorg. chim. Acta 3, 447 (1969).

67) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons, New York 1970, S. 100.

und deutet auf die Bildung von (Co-NCO)-Komplexen hin. Die 3 anderen Banden erscheinen als schwache Schultern der starken $\nu(\text{CO})$ bei 1959 cm^{-1} und werden $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$ zugeschrieben. Zersetzt man nämlich $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ durch Behandeln mit Benzol, so erhält man unter anderem $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$, das im IR-Spektrum eine sehr starke $\nu(\text{CO})$ bei 1947 mit Schultern bei 1969 und 1936 cm^{-1} zeigt. Die Übereinstimmung mit bekannten Literaturdaten⁵⁷⁾ ist ausgezeichnet. In CH_2Cl_2 Lösungen unterliegt $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ ebenfalls der Zersetzung. Das Auftreten und zeitliche Anwachsen einer Absorption bei 1996 cm^{-1} zu einer sehr intensiven Bande deutet auf die Bildung von $\text{trans-Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ ⁶¹⁾ (C_{3v} : $\nu(\text{CO})$ der Rasse E) hin.

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche werden unter Ausschluß von Luft-sauerstoff durchgeführt. Als Schutzgas wird N_2 verwendet, das mittels einer $CrSO_4$ -Lösung nachgereinigt und mit konz. H_2SO_4 , festem KOH und P_4O_{10} getrocknet wird.

Das verwendete NH_3 wird einer Stahlflasche entnommen, in einer Falle über metallischem Natrium getrocknet und anschließend durch Kühlung mit Methanol/Trockeneis in das Reaktionsgefäß kondensiert.

Nahezu alle Umsetzungen werden unter kryostatistischer Regelung der jeweils angegebenen Reaktionstemperatur in einem mit Kühlmantel versehenem Schlenkrohr vorgenommen. Entstehen bei der Reaktion in flüss. NH_3 unlösliche Produkte, so erfolgt die Umsetzung gegebenenfalls in einer Tauchfritte. In allen Fällen wird das flüss. NH_3 im Hochvakuum bei -50° abdestilliert.

Zur Bestimmung eventuell freigesetzter Gase wurden verschiedene Umsetzungen auch in Einschlußrohren durchgeführt, die an einer Geisslerpumpe nach Töpler geöffnet werden.

Die Bestimmung von C, H und N erfolgt durch Mikroelementaranalyse.

Zur Analyse von Eisen, Kobalt, Phosphor und Fluor schließt man die Verbindungen mit Na_2O_2 und Äthylenglykol in der Parr-Bombe nach B. Wurtzschmitt⁶⁸⁾ auf. Carbonyl-

68) B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

verbindungen des Kobalts dürfen nicht mit Säuren aufgeschlossen werden, da hierbei die Metallwerte durch das Freiwerden des flüchtigen Carbonylhydrids zu niedrig ausfallen.

Eisen titriert man mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$. Kobalt wird als $Co(C_5H_5N)_4(SCN)_2$ bestimmt, Phosphor als Molybdätosphat gefällt, in verd. wässrigem NH_3 gelöst und als $Mg_2P_2O_7$ ausgewogen, Fluor als CaF_2 abgetrennt und zur Wägung gebracht.

Zur Analyse von Chlor und Jod wird die Substanz nach der Methode der Kolbenverbrennung⁶⁹⁾ aufgeschlossen, Chlorid mit 0,01 n $Hg(ClO_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon, Jodid nach Oxidation zu Jodat und Zusatz von KJ mit 0,02 n Natriumthiosulfatlösung titriert.

Die Molekulargewichte werden osmometrisch mit einem Mechrolab 301 A (Hewlett-Packard), die Leitfähigkeiten mit einem LF-39 Gerät der Firma WTW gemessen.

Gaschromatographische Untersuchungen führt man mit einem Fraktometer F6/4 von Perkin-Elmer durch.

Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen sind mit einem Beckman IR-7 Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer mit NaCl- und CsJ-Austauschoptik, die Massenspektren mit einem CH-4B der Firma Varian MAT, Bremen, aufgenommen.

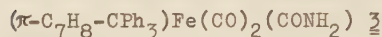
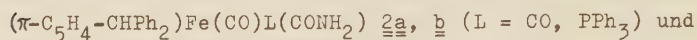
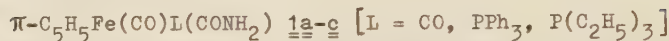
Die magnetischen Messungen wurden nach Gouy⁷⁰⁾ durchgeführt. Sämtliche vermessenen Komplexe erwiesen sich als diamagnetisch.

69) W. Schöniger, Mikrochim. Acta 1955, 123.

70) W. Klemm, Magnetochemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936, S. 41.

I. Neue Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Eisens

1. Darstellung von



Die Umsetzungen werden in allen Fällen in einem mit Kühlmantel versehenem Schlenkrohr vorgenommen. Das Abdestillieren des flüss. NH_3 im Hochvakuum muß unbedingt bei ca. -50° erfolgen und kryostatisch geregelt werden, um Zersetzung zu vermeiden. Die Carbamoylverbindungen $\underline{\underline{1a-c}}$, $\underline{\underline{2a}}$ und $\underline{\underline{2b}}$ sind in Benzol und CH_2Cl_2 gut löslich und können somit leicht von dem gleichzeitig entstehenden, in diesen Solventien unlöslichen Ammoniumsalz abfiltriert werden. Da $\underline{\underline{2a}}$ beim Ausfällen mit Petroläther meist ölig anfällt, wäscht man bei -70° zweimal mit je 10 ml flüss. NH_3 , wobei die darin schwerlösliche Substanz analysenrein zurückbleibt. Dieses Verfahren kann auch bei den in flüss. NH_3 unlöslichen Verbindungen $\underline{\underline{1b}}$, $\underline{\underline{1c}}$, $\underline{\underline{2b}}$ und $\underline{\underline{3}}$ angewendet werden. Da sich der in Benzol unlösliche Komplex $\underline{\underline{3}}$ in Äther und CH_2Cl_2 langsam zersetzt, wäscht man das Reaktionsgemisch zuerst mit 50 ml Benzol und dann bei -70° zweimal mit flüss. NH_3 , um das NH_4BF_4 zu entfernen.

Einwaagen, Reaktionsbedingungen, Analysen, Molekulargewichte und Ausbeuten sind in den Tabellen 11 und 12 zusammengestellt.

TABELLE 11

Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Eisens; Einwaagen und Reaktionsbedingungen

Einwaagen	Reaktionsbedingungen
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	1.514 g (4.34 mMol) -40°/10 min
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{J}$	1.853 g (3.28 mMol) -33°/10 min
$\{\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\}\text{J}$	1.423 g (3.38 mMol) -33°/60 min
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	1.560 g (3.03 mMol) -40°/10 min
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	2.062 g (3.22 mMol) -33°/20 min
$[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$	2.419 g (4.30 mMol) -50°/ 5 min

Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Eisens; Analysen, Molekulargewichte und Ausbeuten

Carbamoyl-carbonyl-Komplexe	Analysen gef. (ber.)				Mol.-Gew. osmom. in Benzol	Aus- beuten
	C	H	Fe	N	P	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ $\underline{1a}$	42.78 (43.48)	3.47 (3.19)	25.11 (25.27)	6.27 (6.34)	- (-)	73 %
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ $\underline{1b}$	65.70 (65.95)	4.96 (4.87)	12.39 (12.27)	3.32 (3.08)	6.42 (6.80)	95 %
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3](\text{CONH}_2)$ $\underline{1c}$	50.20 (50.19)	7.23 (7.13)	17.73 (17.96)	4.12 (4.50)	9.80 (9.96)	62 %
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ $\underline{2a}$	64.94 (65.14)	4.19 (4.43)	14.45 (14.42)	4.04 (3.62)	- (-)	81 %
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ $\underline{2b}$	73.26 (73.43)	5.17 (5.20)	9.21 (8.98)	2.14 (2.25)	4.81 (4.98)	63 %
$(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ $\underline{3}$	71.60 (70.89)	5.17 (5.13)	11.38 (11.37)	2.53 (2.85)	- (-)	77 %

Anmerkung: * zersetzt sich in Lösung; ** in CHCl_3

1.1 Darstellung von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{X}$
und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6$)

Einwaage: 1.837 g (4.85 mMol) $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}^{14)}$

1.271 g (4.85 mMol) PPh_3

Lösungsmittel: 50 ml Benzol

Reaktionszeit: 15 Minuten

Reaktionstemperatur: 40°

Eine Lösung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ in 50 ml Benzol wird unter Rühren langsam mit einer benzolischen Lösung von PPh_3 versetzt. Sofort fällt ein gelber Niederschlag aus, der warm filtriert und mit 20 ml Benzol gewaschen wird.

Ausbeute 81 % $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{ClFeO}_2\text{P}$ (640.99)

Ber.: C 71.22 H 4.73 Cl 5.53 Fe 8.71 P 4.83

Gef.: C 71.30 H 4.73 Cl 5.26 Fe 8.80 P 4.47

Leitfähigkeit: 31.4 mg in 40 ml Aceton

$$V = 816.4 \text{ l Mol}^{-1}$$

$$\mu = 88.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$$

Das grüne Filtrat wird im Vakuum auf 5 ml eingeeengt und mit 50 ml Petroläther versetzt, wobei $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ ausfällt.

Ausbeute 18 % $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$

$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{ClFeOP}$ (612.92)

Ber.: C 72.50 H 4.93 Cl 5.78 Fe 9.11 P 5.05

Gef.: C 72.60 H 4.84 Cl 5.32 Fe 8.89 P 5.32

Wird eine wässrige Lösung von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ mit einer konzentrierten methanolischen Lösung von NH_4PF_6 versetzt, so fällt $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ aus.

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{FeO}_2\text{P}_2$ (750.50)

Ber.: C 60.82 H 4.04 Fe 7.44 P 8.25

Gef.: C 60.38 H 4.36 Fe 7.34 P 8.25

2. Umsetzung der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe mit HCl

Leitet man 1-2 Minuten trockenen HCl in die benzolischen Lösungen der Carbamoylverbindungen 1a-c, 2a und b bzw. in die ätherische Lösung von 3 ein, so fallen die kationischen Komplexe $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L})\text{Cl}]$ $[\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]\text{Cl}$ $(\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3)$ bzw. $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{Cl}$ zusammen mit NH_4Cl aus [Gl.(6)]. Nach dem Abfiltrieren trennt man die beiden Verbindungen entweder durch Auflösen in H_2O und Fällern der Komplexverbindung mit NH_4PF_6 oder durch Extraktion mit CH_2Cl_2 , wobei das Ammoniumsalz ungelöst zurückbleibt.

3. Umsetzung der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{CONH}_2)$ 1a, b $(\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3)$ und

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ 2a mit Jod

3.1 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ 1a

Einwaage: 0.762 g (3.44 mmol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$

0.438 g (1.72 mmol) J_2

Lösungsmittel: 50 ml Benzol

Reaktionszeit: 10 Minuten

Reaktionstemperatur: 20°

Die benzolische Lösung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ wird mit einer solchen von Jod im stöchiometrischen Verhältnis tropfenweise versetzt. Man filtriert sofort das in Benzol unlösliche Gemisch aus $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{J}$, NH_4NCO und NH_4J ab und wäscht mit 50 ml Benzol. Das Filtrat enthält $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$.

Durch Behandeln des Rückstandes mit CH_2Cl_2 können NH_4NCO und NH_4J von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{J}$, das nach dem Einengen des Filtrats mit Petroläther fällt, getrennt werden. Im Hochvakuum bei 60° sublimiert nur NH_4NCO , während unter diesen Bedingungen NH_4J zurückbleibt.

Zur Isolierung des Isocyanatokomplexes aus dem Filtrat zieht man im Vakuum das Benzol ab und bringt das Gemisch auf eine mit Al_2O_3 (Woelm neutral, Stufe II) beschickte Säule. Mit Benzol erfolgt die Auftrennung in eine braune untere und eine rote obere Zone. Bei der Eluierung mit CH_2Cl_2 wird zuerst $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$, dann $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})$ erhalten. Ausbeute: 37 % $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})$

$\text{C}_8\text{H}_5\text{FeNO}_3$ (218.97)

Ber.: C 43.88 H 2.30 Fe 25.50 N 6.39

Gef.: C 43.52 H 2.34 Fe 25.12 N 6.31

3.2 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ 1b

Einwaage: 0.965 g (2.22 mmol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$

0.282 g (1.11 mmol) J_2

Lösungsmittel: 50 ml Benzol

Reaktionszeit: 10 Minuten

Reaktionstemperatur: 20°

Die präparative Aufarbeitung und Isolierung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{NCO})$ erfolgt wie unter 3.1 beschrieben. Bei der chromatographischen Trennung des Jodo- und des Isocyanatokomplexes wird zuerst das grüne $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{J}$ eluiert.

Ausbeute: 8 % $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{NCO})$

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{FeNO}_2\text{P}$ (453.26)

Ber.: C 66.24 H 4.44 Fe 12.32 N 3.09

Gef.: C 65.85 H 4.20 Fe 12.08 N 3.22

3.3 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ 2a

Einwaage: 0.860 g (2.22 mmol) $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$

0.282 g (1.11 mmol) J_2

Lösungsmittel: 50 ml Benzol

Reaktionszeit: 10 Minuten

Reaktionstemperatur: 20°

Die präparative Aufarbeitung und Isolierung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})$ erfolgt wie unter 3.1 beschrieben. Da die Verbindung beim Ausfällen mit Petroläther leicht ölig erhalten wird, ist es besser, das Eluat im Vakuum zur Trockene einzudampfen.

Ausbeute: 33 % $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NCO})$

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{FeNO}_3$ (385.21)

Ber.: C 65.49 H 3.93 Fe 14.50 N 3.64

Gef.: C 65.58 H 3.97 Fe 14.21 N 3.42

II. Reaktion von $C_3F_7Fe(CO)_3(PPh_3)J$ und $C_3F_7Fe(CO)_4J$
mit flüssigem NH_3

1. Darstellung von $C_3F_7Fe(CO)_2(NH_3)_2J$ 1

Einwaage: 2.034 g (2.92 mmol) $C_3F_7Fe(CO)_3(PPh_3)J$

ml flüss. NH_3 : 30 ml

Reaktionszeit: 10 Minuten

Reaktionstemperatur: -35°

Reaktionsgefäß: Tauchfritte

Nach beendeter Reaktion wird auf -70° gekühlt, von schwerlöslichem PPh_3 abfiltriert und das flüss. NH_3 aus dem Filtrat bei -50° im Vakuum abdestilliert. Die braungelben Kristalle werden dann bei Raumtemperatur 1 Stunde am Hochvakuum belassen, zur Entfernung von noch vorhandenem PPh_3 mit ca. 50 ml Petroläther gewaschen und schließlich in Benzol gelöst, wobei geringe Mengen von 2 zurückbleiben. Nach dem Abziehen des Benzols im Vakuum kristallisiert 1 analysenrein aus.

Ausbeute: 60 % $C_3F_7Fe(CO)_2(NH_3)_2J$

$C_5H_6F_7JN_2O_2$ (441.85)

Ber.: C 13.59 H 1.37 F 30.10 Fe 12.64 J 28.72 N 6.34

Gef.: C 14.15 H 1.50 F 30.16 Fe 12.81 J 28.85 N 6.42

Mol.-Gew. osmom. in $CHCl_3$: 461

2. Darstellung von $[C_3F_7Fe(CO)_2(NH_3)_3]J$ 2

Einwaage: 1.902 g (2.72 mmol) $C_3F_7Fe(CO)_3(PPh_3)J$

ml flüss. NH_3 : 40 ml

Reaktionszeit: 1 Stunde

Reaktionstemperatur: -35°

Reaktionsgefäß: Schlenkrohr mit Kühlmantel

Nach dem Abfiltrieren des NH_3 wird das entstandene Substanzgemisch zur Entfernung des freigesetzten PPh_3 mit Benzol gewaschen und das verbleibende 2 aus THF umkristallisiert.

Ausbeute: 85 % $[\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_3]\text{J}$

$\text{C}_5\text{H}_9\text{F}_7\text{FeJN}_3\text{O}_2$ (458.88)

Ber.: C 13.09 H 1.98 F 28.89 Fe 12.17 J 27.65 N 9.16

Gef.: C 12.96 H 2.16 F 28.51 Fe 12.03 J 27.06 N 8.95

Leitfähigkeit: 23.6 mg in 40 ml Aceton

$$\kappa = 760.1 \text{ l Mol}^{-1}$$

$$\mu = 112.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$$

Zur Bestimmung der bei der Reaktion $[\text{Gl.}(15)]$ eliminierten Menge CO werden 1.852 g (2.66 mmol) $\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}$ im Einschlußrohr bei -35° mit ca. 25 ml NH_3 umgesetzt. Ber.:

59.5 ml CO; gef.: 51 ml CO, entspr. 0.86 Mol CO/Mol

$\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}$. Die Identifizierung des CO erfolgt gaschromatographisch.

3. Darstellung von $[\text{C}_3\text{F}_7\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_3][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]\text{J}$

Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von 2 mit einer solchen von Reineckesalz wird 3 ausgefällt.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CrF}_7\text{FeN}_9\text{O}_2\text{S}_4$ (650.35)

Ber.: C 16.62 H 2.32 Cr 7.99

Gef.: C 16.70 H 2.52 Cr 8.23

4. Umsetzung von $C_3F_7Fe(CO)_4J$ mit flüssigem NH_3

Auf 1.5-2.0 mmol $C_3F_7Fe(CO)_4J$ werden in einem mit Kühlmantel versehenem Schlenkrohr ca. 40 ml NH_3 aufkondensiert. Unter ständigem Rühren wird das flüss. NH_3 bei -50° sofort im Vakuum abdestilliert, wodurch die Bildung von NH_4F weitgehend vermieden wird. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, die bei -30° erfolgt, wird der in CH_2Cl_2 lösliche Anteil von den zurückbleibenden Ammoniumsalzen (NH_4F , NH_4NCO und NH_4J) abfiltriert. Nach dem Abziehen der Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein rotes, leicht zersetzliches Öl zurück. Bei der Sublimation der Ammoniumsalze geht zuerst NH_4F , bei ca. 60° NH_4NCO über, das sich teilweise in $CO(NH_2)_2$ umlagert. NH_4J sublimiert unter diesen Bedingungen nicht.

III. Neue Carbamoyl-carbonyl-Komplexe des Kobalts

1. Umsetzung von $[Co(CO)_4(PPh_3)]Cl \cdot HCl$ mit flüssigem NH_3

Einwaage: ca. 0.8 g (1.5 mmol) $[Co(CO)_4(PPh_3)]Cl \cdot HCl$

ml flüss. NH_3 : 20 ml

Reaktionszeit: 10 Minuten

Reaktionstemperatur: -50°

Reaktionsgefäß: Schlenkrohr

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wegen der großen Zersetzlichkeit des $HCo(CO)_3(PPh_3)$ bei 0° , indem man mit Äther digeriert und durch Schütteln des Filtrats mit einer wässrigen Lösung von $HgCl_2$ $Hg[Co(CO)_3(PPh_3)]_2$ ausfällt, das

IR-spektroskopisch identifiziert wird. Bei der Sublimation der in Äther unlöslichen Ammoniumsalze erhält man bei 60° NH_4NCO , das sich teilweise in $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ umlagert, während NH_4Cl unter diesen Bedingungen nicht sublimiert. NH_4NCO wurde IR-spektroskopisch und durch Fällung des NCO^- als AgNCO nachgewiesen. Zur Charakterisierung des Harnstoffs diente die Fällung als Dixanthylharnstoff und sein IR-Spektrum⁷¹⁾. Quantitative Untersuchungen haben ergeben, daß 1 Mol $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)/\text{Mol } \text{NH}_4\text{NCO}$ gebildet wird.

2. Darstellung von $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)[\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$

Einwaage: ca. 0.5-0.6 g (0.98-1.18 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)] \text{Cl} \cdot \text{HCl}$
ml flüss. $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$: 15 ml

Reaktionszeit: 10 Minuten

Reaktionstemperatur: -30°

Reaktionsgefäß: Schlenkrohr

Man destilliert unter Rühren das überschüssige Amin im Vakuum ab. Der Rückstand wird in Benzol gelöst, wobei $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2] \text{Cl}$ zurückbleibt. Nach dem Einengen des Filtrats fällt auf Zusatz von Petroläther $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)[\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ aus.

Ausbeute: ca. 80 % $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)[\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{CoNO}_3\text{P}$ (477.35)

Ber.: C 60.39 H 4.43 Co 12.35 N 2.93 P 6.49

Gef.: C 60.39 H 4.56 Co 12.18 N 2.66 P 6.30

Mol.-Gew. osmom. in CHCl_3 : 462

71) A. Yamaguchi, T. Miyazawa, T. Chimanouchi und S. Mizushima,
Spectrochim. Acta 10, 170 (1957).

3. Darstellung von $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$

Einwaage: 0.839 g (1.58 mmol) $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}$

ml flüss. NH_3 : 25 ml

Reaktionszeit: 15 Minuten

Reaktionstemperatur: -35°

Reaktionsgefäß: Tauchfritte

$\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}$ erhält man am besten durch Modifikation des von R.F. Heck⁵⁶⁾ angegebenen Verfahrens, indem man $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ nach der von W. Hieber und E. Lindner⁵⁵⁾ angegebenen Vorschrift darstellt und in CH_2Cl_2 mit der stöchiometrischen Menge CHJ_3 umsetzt.

Nach beendeter Reaktion und dem Abfiltrieren des hellbraunen, in flüss. NH_3 unlöslichen $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$, das IR-spektroskopisch identifiziert wird, zieht man aus dem hellgelben Filtrat, das $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ neben NH_4J enthält, das flüss. NH_3 im Vakuum ab (-50° , kryostatische Regelung). Das dann anfallende Verbindungsgemisch wird schließlich bei -78° mit 5-7 ml flüss. NH_3 gewaschen, in dem $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$ bei dieser Temperatur schwerlöslich ist.

Ausbeute: ca. 45 % $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{CoN}_2\text{O}_3\text{P}$ (438.31)

Ber.: C 57.55 H 4.60 Co 13.44 N 6.39 P 7.07

Gef.: C 57.04 H 4.59 Co 13.38 N 6.37 P 6.72

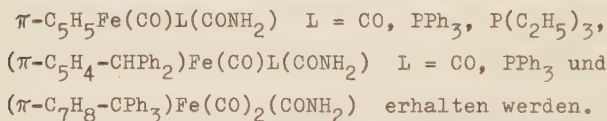
Z U S A M M E N F A S S U N G

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten kationischer Carbonylkomplexe und kovalenter Jodometallcarbonyle des Eisens und Kobalts gegenüber flüssigem NH_3 untersucht.

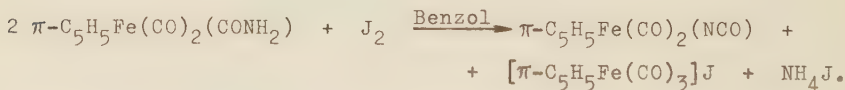
Im ersten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei den Umsetzungen von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$ [$\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$], $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-CHPh}_2 = \text{diphenylmethyl-}\pi\text{-cyclopentadienyl}$; $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$) und $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ($\text{C}_7\text{H}_8\text{-CPh}_3 = \text{triphenylmethyl-}\pi\text{-cycloheptadienyl}$) z.B. gemäß,



die nichtionogenen Carbamoyl-carbonyl-Komplexe

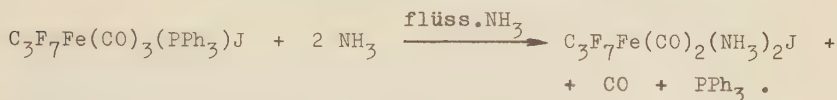


Durch Oxydation dieser Verbindungen mit Jod werden in einer mit dem Hofmann'schen Abbau primärer Säureamide vergleichbaren Reaktion die entsprechenden Isocyanatokomplexe gebildet, z.B.:



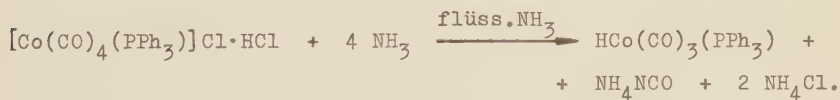
Der zweite Teil der Untersuchungen beschäftigt sich mit dem Verhalten von Perfluorpropyl-jodo-carbonyl-Komplexen des Eisens mit flüssigem NH_3 . Während sich die kovalenten Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) im Ammonosystem zu den bekannten

Carbamoylverbindungen umsetzen, entsteht mit $C_3F_7Fe(CO)_3(PPh_3)J$ braungelbes, benzollösliches $C_3F_7Fe(CO)_2(NH_3)_2J$:

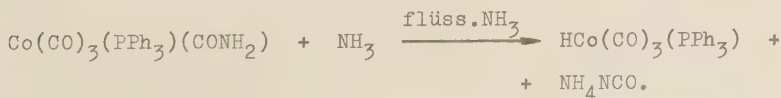


Bei längerer Einwirkung von flüssigem NH_3 (60 Min.) werden jedoch nicht nur CO und PPh_3 durch NH_3 substituiert, sondern noch ein weiteres NH_3 -Molekül unter Bildung des ionogenen, hellgelben, benzolunlöslichen $[C_3F_7Fe(CO)_2(NH_3)_3]J$ addiert. Aus der Umsetzung von $C_3F_7Fe(CO)_4J$ mit flüssigem NH_3 , die ohne Eliminierung von CO unter Bildung von NH_4J und NH_4NCO verläuft, konnte kein stabiler Eisencarbonylkomplex isoliert werden.

Schließlich beschreibt der dritte Teil die Reaktionen des Kationkomplexes $[Co(CO)_4(PPh_3)]Cl \cdot HCl$ mit $NH(CH_3)_2$ bzw. NH_3 . Während im ersten Fall erwartungsgemäß $Co(CO)_3(PPh_3)[CON(CH_3)_2]$ gebildet wird, erhält man im Ammonosystem $HCo(CO)_3(PPh_3)$, NH_4NCO und NH_4Cl :



Die als Zwischenstufe zu diskutierende Carbamoylverbindung $Co(CO)_3(PPh_3)(CONH_2)$ konnte auch bei tiefer Temperatur nicht isoliert werden. Da sich, wie gezeigt wurde, die $(CONH_2)$ -Gruppe durch Jod leicht zur (NCO) -Gruppe oxydieren läßt, erscheint es einleuchtend, daß die Carbamoylgruppe als NCO^- unter gleichzeitiger Bildung von NH_4^+ und $HCo(CO)_3(PPh_3)$ eliminiert wird :



Dagegen reagiert das nichtionische $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ mit flüssigem NH_3 unter Bildung des allerdings nur mäßig stabilen $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$.

Die erhaltenen Verbindungen werden durch IR- und Massenspektren, sowie durch Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert.

L e b e n s l a u f

Herbert Krohberger,

geboren am 11. Oktober 1943 in Erlangen
als Sohn des Mechanikers Fritz Krohberger
und seiner Ehefrau Anna, geb. Gehr.
Seit dem 19. Dezember 1970 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1949 - 1953 Volksschule in Erlangen

1953 - 1962 Oberrealschule in Erlangen

Reifezeugnis dieser Schule vom 18. Juli 1962.

Seit dem Wintersemester 1962/63 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 13. Juli 1965

Diplomchemiker-Hauptexamen am 1. August 1969

Diplomarbeit vom Dezember 1968 bis Juli 1969:

"Zur Kenntnis der Reaktionsweisen verschiedener Alkalicarbo-
nylmetallate mit Diäthylcarbamoylchlorid."

Vom 1. Januar 1969 bis 15. Januar 1970 studentische bzw.
wissenschaftliche Hilfskraft, seit dem 16. Januar 1970 Ver-
walter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assisten-
ten am Institut für Anorganische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg.

